



Occurrence Of Pesticides In Surface And Groundwater In Two Catchments On Sjælland, Denmark

McKnight, Ursula S.; Rasmussen, Jes J.; Kronvang, Brian; Bjerg, Poul Løgstrup; Binning, Philip John

Published in:
Vandkvalitet i grundvand/overfladevand - hvordan griber vi det an?

Publication date:
2011

Document Version
Publisher's PDF, also known as Version of record

[Link back to DTU Orbit](#)

Citation (APA):
McKnight, U. S., Rasmussen, J. J., Kronvang, B., Bjerg, P. L., & Binning, P. J. (2011). Occurrence Of Pesticides In Surface And Groundwater In Two Catchments On Sjælland, Denmark. In *Vandkvalitet i grundvand/overfladevand - hvordan griber vi det an?* (pp. 25-32). ATV Jord og Grundvand.

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

VANDKVALITET I GRUNDVAND/OVERFLADEVAND - HVORDAN GRIBER VI DET AN?

29. november 2011



Indholdsfortegnelse

	Side
GRINDSTEDVÆRKETS PÅVIRKNING AF GRINDSTED Å VIA GRUNDVANDET Civilingeniør, ph.d. Mette Christophersen, Rambøll	1 - 12
FRA OPLAND TIL SØER OG VANDLØB: UDVEKSLING AF GRUNDVAND OG NÆRINGSSTOFFER OG BETYDNINGEN AF RANDZONER Lektor Peter Engesgaard Seniorforsker Bertel Nilsson Institut for Geografi og Geologi, Københavns Universitet Hydrologisk Afdeling, GEUS	13 - 24
OCCURRENCE OF PESTICIDES IN SURFACE AND GROUNDWATER IN TWO CATCHMENTS ON SJÆLLAND, DENMARK Postdoc. Ursula S. McKnight ¹ Ph.d.-stud. Jes J. Rasmussen ² Professor Brian Kronvang ² Professor Poul L. Bjerg ¹ Professor Philip J. Binning ¹ ¹ DTU Environment, Technical University of Denmark ² Department of Bioscience, Aarhus University	25 - 32
STORMWATER PRIORITY POLLUTANTS VERSUS SURFACE WATER QUALITY CRITERIA Associate Professor Eva Eriksson ¹ Professor Anna Ledin ^{1,2} Professor Anders Baun ¹ Associate Professor Hans-Christian Holten Lützhøft ¹ Associate Professor Peter Steen Mikkelsen ¹ ¹ DTU Environment, Technical University of Denmark ² Dept. of Chemical Engineering, Lund University	33 - 44
BETYDNINGEN AF GRUNDVAND-OVERFLADEVANDS INTERAKTION FOR VANDKVALITETEN I ET VANDLØB BELIGGENDE NEDSTRØMS FOR RISBY LOSSEPLADS Ph.d.-studerende Nanna Isbak Thomsen ¹ Ph.d.-studerende Nemanja Milosevic ¹ Civilingeniør Monika Balicki ² Ph.d.-studerende Daan Herckenrath ¹ Seniorforsker René K Juhler ³ Professor Hans-Jørgen Albrechtsen ¹ Professor Poul L. Bjerg ¹ ¹ DTU Miljø, Danmarks Tekniske Universitet ² Nu hos DHI, Brisbane Australien ³ De Nationale Geologiske Undersøgelser for Danmark og Grønland GEUS	45 - 52

<p>AQUAREHAB – GEOKEMISK OG HYDROLOGISK KARAKTERISERING AF TO GENOPRETTEDE VÅDOMRÅDER VED ODENSE Å</p> <p>Seniorforsker Anders R. Johnsen¹ Ph.d.-stud. Jannick K. Jensen² Lektor Peter K. Engesgaard² Seniorforsker Bertel Nilsson³ Seniorforsker Jens Aamand¹ ¹GEUS, Geokemisk Afdeling ²Københavns Universitet Institut for Geografi og Geologi ³GEUS, Hydrologisk Afdeling</p>	53 - 60
<p>ANVENDELSE AF FIBEROPTISK TEMPERATURKABEL I VANDLØB TIL ESTIMERING AF GRUNDVANDSTILSTRØMNING</p> <p>Lektor Eva Bøgh, ENSPAC, Roskilde Universitet Ph.d.-stud. Matheswaran Karthikeyan, ENSPAC, Roskilde Universitet</p>	61 - 66
<p>FOREKOMSTER OG EFFEKTER AF PESTICIDER I DANSKE VANDLØB – STATUS OG UDSYN</p> <p>Ph.d.-studerende Jes Rasmussen Seniorforsker Annette Baattrup-Pedersen Peter Wiberg-Larsen Professor Brian Kronvang AU/DMU</p>	67 - 72
<p>GEOFYSISKE METODER TIL DETEKTION AF GRUNDVANDS- FORURENING</p> <p>Ph.d.-studerende Jesper Bjergsted Pedersen, Geologisk Institut, AU</p>	73 - 86

GRINDSTEDVÆRKETS PÅVIRKNING AF GRINDSTED Å VIA GRUNDVANDET

Civilingeniør, ph.d. Mette Christophersen
Rambøll

ATV JORD OG GRUNDVAND

Vandkvalitet i grundvand/overfladevand
- hvordan griber vi det an?

Møde 29. november 2011

RESUMÉ

Implementering af vandrammedirektivet medfører, at der kommer større fokus på jordforureningers påvirkning af overfladevand. Grindstedværkets aktiviteter har medført en omfattende grundvandsforurening, som omfatter mange forskellige stoffer i store mængder spredt over et stort areal. En grundvandsmodel for området viser, at forureningen med tiden strømmer til Grindsted Å. Målinger i åen viser, at åen er påvirket. Miljøkvalitetskravet for vinylchlorid overskrides på en strækning af åen på ca. 8 km. Målet "God økologisk tilstand" er således ikke opfyldt på denne strækning. Påvirkningen skyldes indsivning af forurenede grundvand fra Grindstedværkets jordforureninger, hvilket er blevet yderligere bekræftet af temperaturmålinger i åen.

INDLEDNING

I Danmark har vi hovedsageligt beskæftiget os med jordforurening i forhold til grundvand og menneskers sundhed, så implementering af vandrammedirektivet medfører et større behov for viden om jordforureningers påvirkning af overfladevand f.eks. et vandløb.

Den 1. januar 2007 overtog Region Syddanmark ansvaret for bl.a. de forureninger i Grindsted by, som er relateret til Grindstedværkets aktiviteter. Der er tale om en meget omfattende sag, som både involverer store mængder forurenende stoffer - og nogle af dem meget specielle - mange punktkilder og mange medier, som kan blive påvirket af forureningerne (grundvand, indeklima, havevanding, sø, å og overfladejord). Derudover er der i området en geologi, som gør, at meget store områder – både horisontalt og vertikalt, er påvirket af forureningerne.

I sommeren 2010 blev der nedsat en arbejdsgruppe, som skulle vurdere, om der sker en væsentlig påvirkning af Grindsted Å fra jordforureningerne fra Grindstedværket. Arbejdsgruppen bestod af Region Syddanmark, Billund Kommune, Miljøcenter Ribe og Miljøstyrelsen. Dette indlæg er i høj grad baseret på resultaterne af arbejdsgruppens arbejde /1/.

JORD OG GRUNDVANDSFORURENING FRA GRINDSTEDVÆRKET

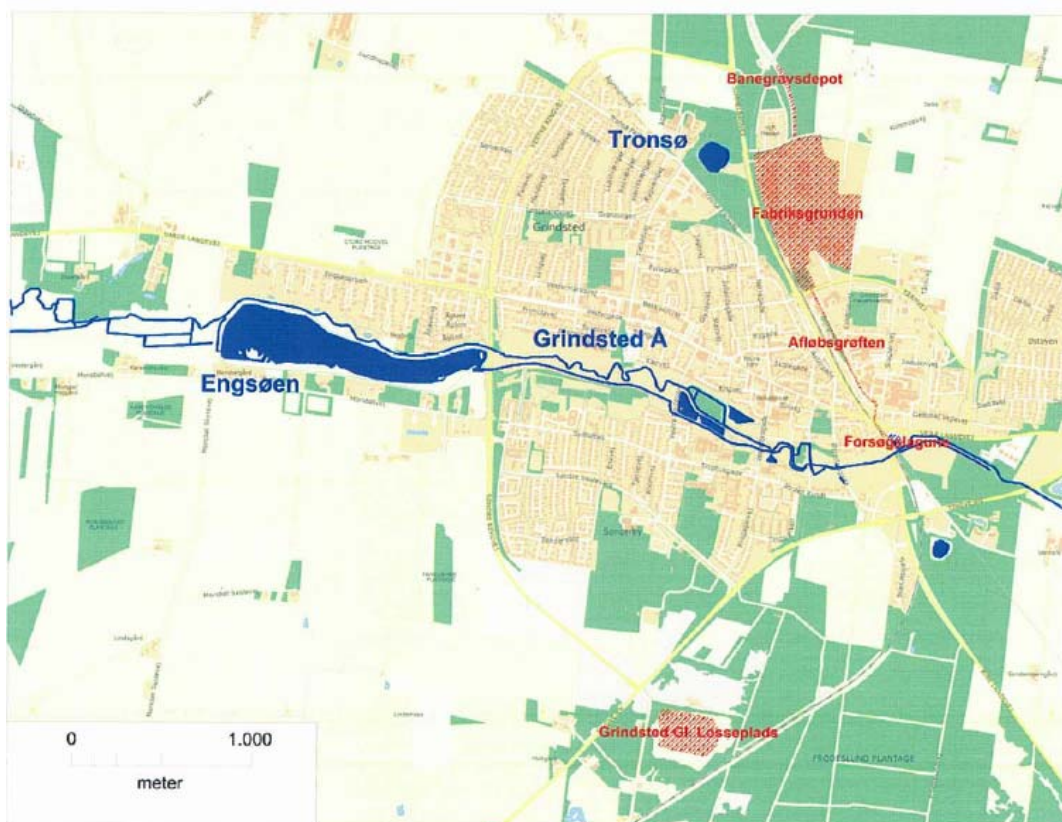
De forurenede lokaliteter

Der er kortlagt 4 lokaliteter med jordforurening stammende fra Grindstedværket – se figur 1:

- Fabriksgunden
- Banegravsdepotet
- Afløbsgrøften
- Grindsted Kommunes gamle losseplads

Produktionen på Grindstedværket A/S fabriksgrund begyndte i 1914. Produktionen af medicinalvarer og hjælpepestoffer til næringsmiddelindustrien påbegyndtes i 1924. Der foregår stadig produktion på fabrikken, som ligger på samme sted og nu hedder Danisco. Forureningen på fabriksgrunden hidrører fra tidligere tiders spild af råvarer og kemikalier, og består hovedsageligt af opløsningsmidler, sulfonamider og barbiturater. Der er nedstrøms fabriksgrunden (i sydvestlig retning) konstateret en massiv forurening af det øvre grundvand med sulfonamider, barbiturater og klorerede opløsningsmidler og deres nedbrydningsprodukter.

I perioden 1934-1962 er der i en nedlagt jernbanegrav nord for fabriksgrunden (kaldet bane-gravsdepotet) deponeret restprodukter i form af faste stoffer fra produktionen på virksomheden. Depotet indeholder bl.a. store mængder aktiv kul med stort indhold af kemikalier, gipsaf-fald indeholdende ca. 6,5 tons kviksølv samt stoffer fra virksomhedens bundfældningsanlæg for spildevand. Der er nedstrøms banegravsdepotet konstateret grundvandsforurening med samme brede vifte af stoffer, som nedstrøms fabriksgrunden.



Figur 1. Placering af de 4 lokaliteter i Grindsted med relation til Grindstedværkets aktiviteter.

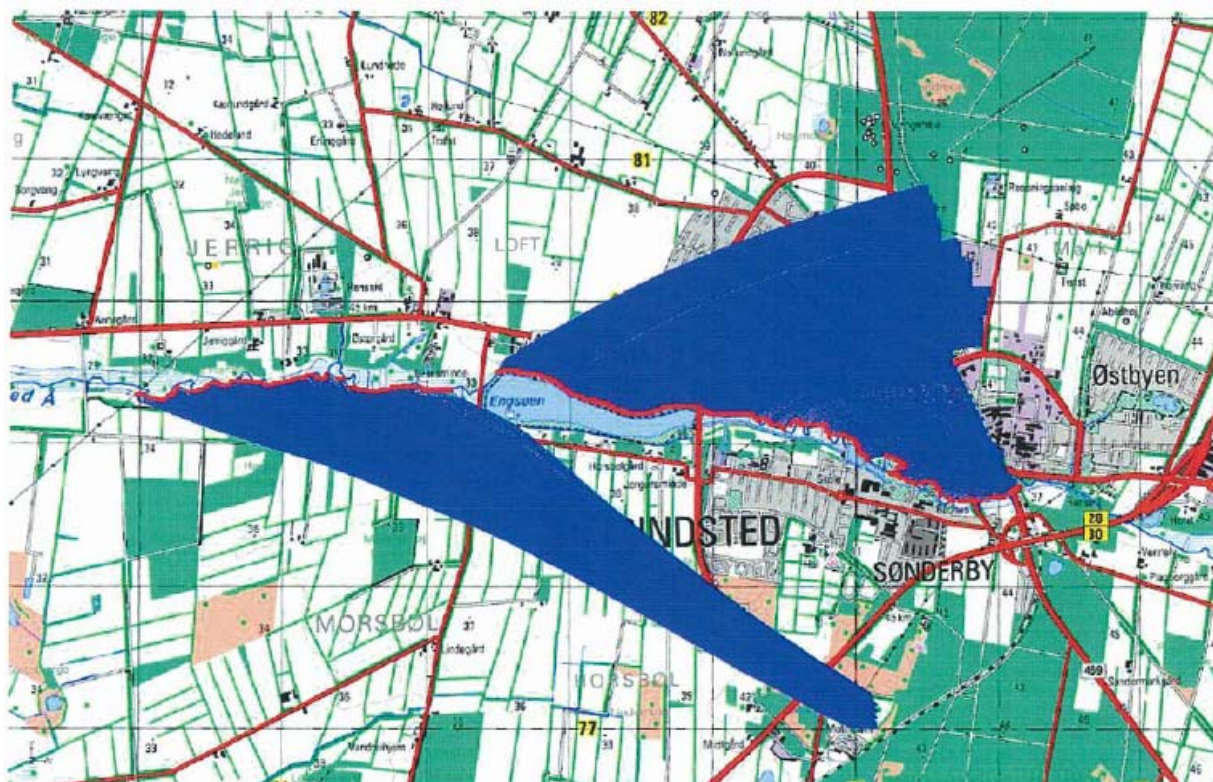
Spildevandsafledningen fra virksomheden skete i perioden 1924-1960 gennem en afløbsgrøft syd for fabriksgrunden til Grindsted Å. Den sydlige del af afløbsgrøften blev rørlagt i 1960, mens den nordlige del blev rørlagt i 1975. Der er ved afløbsgrøften kun udført ganske få undersøgelser, men de udførte undersøgelser påviste ikke et kraftigt forureningsniveau i grundvandet.

Ca. 85.000 tons flydende og fast affald fra Grindstedværket er i perioden 1962-75 deponeret på Grindsted Kommunes gamle losseplads, som er placeret syd for Grindsted Å. Undersøgelser har påvist en massiv påvirkning af det øvre grundvand med stoffer, som er udvasket fra Grindstedværkets affald. Der er fundet de samme stoffer, som nedstrøms fabriksgrunden.

Forureningsspredning med grundvandet

Regionen har opstillet modeller for geologi og grundvand i området /2/. Som input til modellerne er bl.a. brugt data fra en nyetableret boring til 230 m under terræn, hvori der er udført et længerevarende pumpeforsøg /3/. Modellerne er udført for at få overblik over, hvor de udva-

skede forureningskomponenter fra ovennævnte 4 jordforureninger løber hen, og om forureningerne kan give problemer for det dybereliggende grundvandsmagasin og indeklimaet i ejendomme i visse områder af Grindsted. Konklusionen er, at det dybereliggende grundvandsmagasin i Grindsted ikke er påvirket eller truet af forureningerne fra Grindstedværket, men at det forurenede grundvand i det øvre grundvandsmagasin med tiden ender i Grindsted Å og Grindsted Engso, se figur 2, hvor de simulerede forureningsfaner er vist. Indsivningsområdet er det område, hvor forureningsfanerne rammer åen og søen.



Figur 2. Partikelbanesimuleringer fra de 4 lokaliteter i Grindsted med relation til Grindstedværkets aktiviteter.

Dvs. at jordforureningerne udgør en trussel for åen og søen - formentlig i mindre udstrækning for søen pga. en relativt højere vandstand i søen. Ud fra en betragtning af vandpartikelhastigheden i grundvandsmagasinet kan forureningen have nået frem til åen/søen. Det er dog ud fra en teoretisk betragtning usikkert, hvor stor forsinkelse af transporten sorption og nedbrydning af forureningskomponenterne i grundvandsmagasinet medfører. Men som det fremgår af målingerne i åen (se afsnit 4) er forureningen nået frem.

TILSTAND FOR GRINDSTED Å

Beskrivelsen af tilstanden i et vandområde sker i henhold til miljømålsloven i "økologisk tilstand" og "kemisk tilstand".

Økologisk tilstand

Den økologiske tilstand fastlægges primært ud fra biologiske kvalitetselementer, men understøttes også af hydromorfologiske og fysisk-kemiske kvalitetselementer. "God økologisk tilstand" fordrer, at denne tilstand er opfyldt for alle tre elementer.

Biologiske kvalitetselementer

Der er i forslag til vandplan alene foretaget en vurdering af vandløbets økologiske tilstand ud fra bundprøver af smådyrsfaunaen. Tilstanden i Grindsted Å's hovedforløb fra den opstrøms ende af Grindsted by og videre nedstrøms til indgangen til Natura 2000-område 88 (15 km nedstrøms) er "God økologisk tilstand" med undtagelse af en strækning fra Grindsted by (nedstrøms Tingvejen) og indtil lidt opstrøms Grindsted Engsø, hvor tilstanden er "Moderat økologisk tilstand". Tilstanden i Grindsted Å og Varde Å i Natura 2000-område 88 og videre nedstrøms er "God" eller "Høj".

Hydromorfologiske kvalitetselementer

Der er ingen bemærkninger at knytte til vandføring og vandstand i åen. Disse elementer er i øvrigt ikke relevante i forhold til jordforureningen fra Grindstedværket.

Fysisk-kemiske kvalitetselementer

Der er påvist en række miljøfarlige forurenende stoffer i åsystemet. En del af disse hører ifølge miljømålsloven til under vurderingen af "Økologisk tilstand". For at god økologisk tilstand skal kunne vurderes opfyldt, skal miljøkvalitetskrav for disse stoffer være opfyldt.

Kemisk tilstand

En del af de påviste stoffer er prioriterede stoffer under vandrammedirektivet eller andre stoffer, hvortil der er fastsat miljøkvalitetskrav på Fællesskabsniveau jf. bilag 3 i bekendtgørelse om miljøkvalitetskrav. For at god kemisk tilstand skal kunne vurderes opfyldt, skal miljøkvalitetskrav for disse stoffer være opfyldt.

Målsætning i forhold til vandplan

Miljømålet for tilstanden i Grindsted Å og Varde Å er i forslag til vandplan /4/ fastsat til "God tilstand". Det vil sige "God økologisk tilstand" og "God kemisk tilstand", med undtagelse af en strækning mellem Hodde og Sig, hvor målet er fastlagt til "Høj økologisk tilstand".

KEMISKE UNDERSØGELSER AF GRINDSTED Å

Der er med henblik på undersøgelse af påvirkningen fra Grindstedværkets jord- og grundvandsforureninger udtaget og analyseret vandprøver fra Grindsted Å i tre omgange.

I december 2004 udtog Ribe Amt i alt 30 vandprøver fra vandløbet fordelt på strækningen fra opstrøms Grindsted (ved Tingvejen) og til Grindsted Engsøs udløb til Grindsted Å /5/. Alle prøver er analyseret for klorerede opløsningsmidler og deres nedbrydningsprodukter samt aromatiske kulbrinter. Enkelte prøver er analyseret for PAA, som er en screeningsparameter, der har været anvendt som et mål for prøvens indhold af sulfastoffer.

Fra februar til oktober 2006 udtog Ribe Amt prøver i Grindsted Å med ca. en måneds mellemrum ved Grindsted Engsøs udløb i Grindsted Å (8 prøvetagninger i alt) /6/. Der blev suppleret med enkelte prøver udtaget dels ca. 5 km nedstrøms Grindsted Engsø og dels opstrøms Grindsted by. Prøverne er analyseret for klorerede opløsningsmidler og nedbrydningsprodukter, aromatiske kulbrinter, sulfonamider (enkeltstoffer), phenoler, aniliner og barbiturater.

Til brug for den udarbejdede redegørelse blev i oktober 2010 udtaget en ny serie vandprøver fra Grindsted Å, herunder en prøve, hvor Grindsted Å løber ind i habitatområde 77, hvilket sker ca. 15 km nedstrøms Grindsted Engsø /1/. For at få identificeret de stoffer, som udgør

- 1) Forslag til miljøkvalitetskriterie for saltvand /8/
- 2) Kriteriet er gældende for sulfadiazin. Foreslås i /8/ anvendt for sum af sulfonamider ekskl. sulfanilsyre
- 3) Forslag til miljøkvalitetskriterie /9/
- 4) Hvis miljøkvalitetskravet for biota ikke anvendes skal dette krav for vand skærpes for at opnå samme beskyttelsesniveau som kravet for biota giver.
- 5) Undtagen sulfanilsyre og sulfonamider (n=10), barbiturater (n=4) og kviksølv (n=1)
- 6) Undtagen barbiturater (n=2)

Resultaterne af de tre prøveserier er indarbejdet i tabel 1, hvor koncentrationen af stoffer, for hvilke der er fastsat miljøkvalitetskrav i bekendtgørelse om miljøkvalitetskrav (bek. nr.1022/2010) eller findes vandkvalitetskriterier samt stoffer i øvrigt, som er fundet i koncentrationer > 1 ug/l er medtaget. Resultaterne af prøver udtaget øst for Grindsted by ved Tingvejen og i den opstrøms del af byen er ikke anført i skemaet. "Indsivningsområdet" i skemaet refererer til strækningen fra den centrale del af Grindsted by til umiddelbart nedstrøms Grindsted Engso. Det er muligt, at indsivningsområdet strækker sig længere nedstrøms. Det afhænger af, om forureningsfanen fra Grindsteds gamle losseplads når frem, eller er nået frem, til åen.

De højeste koncentrationer er målt i den nedstrøms del af Grindsted by og på strækningen langs Grindsted Engso. Dette billede gør sig gældende i alle tre prøveserier.

Hvad angår prøverne udtaget opstrøms Grindsted by gør følgende sig gældende: '

- 2004: der er påvist aromatiske kulbrinter, trichlorethylen og vinylklorid.
- 2006: intet forureningsindhold påvist
- 2010: der er påvist sulfadiazin

Det påviste indhold af trichlorethylen og vinylklorid i den opstrøms prøve fra 2004 vurderes at være fejlagtigt og er ellers uforklarligt. Stofferne er ikke påvist i de øvrige prøver udtaget i den opstrøms del af Grindsted by. Indholdet af aromatiske kulbrinter aftager gradvist i strømningsretningen til et niveau under detektionsgrænsen i den opstrøms ende af Grindsted by. Stofferne vurderes at kunne stamme fra spild af et olieprodukt ved eller i åen opstrøms for Grindsted by. De påviste indhold er ikke store, og der er set bort fra dem i de efterfølgende vurderinger.

Indholdet af sulfadiazin i prøven fra 2010 vurderes at kunne stamme fra farmaceutisk anvendelse i dambrug beliggende opstrøms Grindsted by.

VURDERING AF PÅVIRKNING AF GRINDSTED Å MED KEMISKE STOFFER

I vurderingen af om den økologiske tilstand og den kemiske tilstand opfylder miljømålet, indgår vurdering af, om miljøkvalitetskrav er opfyldt for de fundne forurenende stoffer, se tabel 1.

Sammenligning med miljøkvalitetskrav og vandkvalitetskriterier

Der er påvist en række miljøfarlige kemiske stoffer i Grindsted Å. I tabel 1 er de fundne koncentrationer opstillet sammen med miljøkvalitetskrav og forslag til vandkvalitetskriterier.

De generelle krav eller kriterier er gældende for gennemsnitskoncentrationer og korttidskravene er maksimalt acceptable koncentrationer gældende for enkeltmålinger.

Det kan på baggrund af de kemiske analyser konkluderes, at såvel det generelle som korttidskrav overskrides for vinylchlorid i indsivningsområdet i Grindsted Å, som er strækningen i den nedstrøms del af Grindsted by og ud for Grindsted Eng sø. Kravene overskrides ca. med en faktor 40.

Hvad angår vinylchlorid, ses denne tendens i samtlige analyserunder (2004, 2006 og 2010), dog er overskridelserne væsentligt lavere i 2004 og 2006 end i 2010.

Det er uvist, hvor langt nedstrøms overskridelsen af miljøkvalitetskravet for vinylchlorid forekommer. I analyserunden fra 2006 overskrides det generelle kvalitetskrav i prøverne udtaget ca. 5 km nedstrøms Grindsted Eng sø, men kun gennemsnitligt med en faktor 4, mod en faktor 11 ved Grindsted Eng sø.

I analyserunden fra 2010, som er den analyserunde, hvor den største overskridelse af kravværdien for vinylchlorid ses, er der udtaget prøve ved indgangen til habitatområdet 15 km nedstrøms Grindsted Eng sø, og her ses ingen overskridelser.

Hvad angår cis-1,2-dichlorethylen overskrides det generelle kvalitetskrav i enkeltmålinger fra 2010, men ikke i 2004 og 2006.

Hvad angår sulfonamiderne overskrides et forslag til generelt vandkvalitetskriterie i halvdelen af prøverne fra 2006, mens gennemsnittet for 2006-prøverne ikke overskrider dette. I prøverne fra 2004 er kun målt for samleparameteren PAA (primære aromatiske aminer), som også omfattet sulfanilsyre, hvorfor en vurdering af disse data ikke er mulig. I prøverne fra 2010 ses ikke overskridelse af vandkvalitetskriteriet.

UNDERSØGELSE AF GRUNDVANDSINDSIVNING TIL GRINDSTED Å

I foråret 2011 har to DTU studerende udført et projekt, hvor de bl.a. har estimeret indsivning af forurenede grundvand til Grindsted Å /10/. Der blev opstillet en konceptuel model for indsivningen. I felten blev der på en kold marts dag, hvor der var tydelig forskel på temperaturen af vandet i åen og grundvandet, målt temperaturprofiler i bunden af åen og 0,1 m nede i sedimentet ved 8 broer, som krydser Grindsted Å, se figur 3. Temperaturforskellen mellem grundvand og å-vand viser, hvor grundvandsfluxen til åen er stor og hvor den er lidt mindre. Strømningshastigheden i åen blev også målt i felten. Temperaturmålingerne blev brugt til at estimere grundvandsfluxen til åen. Dette blev sammenholdt med målte koncentrationer i åen og grundvandet for udvalgte stoffer. Resultaterne tyder på en betragtelig indstrømning af forurenede grundvand til åen.

den største risiko både i forhold til grundvand, afdampning og kontakt med forurennet jord har Region Syddanmark udført en redegørelse over anvendte kemikalier og deres potentielle trussel i forhold til miljøet /7/. Alt tilgængeligt historisk materiale er sammen med fysisk-kemiske og toksikologiske data samlet i en database. På basis af databasen er der udarbejdet lister over de stoffer, som udgør den største risiko i forhold til grundvand, afdampning og kontakt med forurennet jord. Disse lister har dannet basis for analyseprogrammet i de udførte vandprøver.

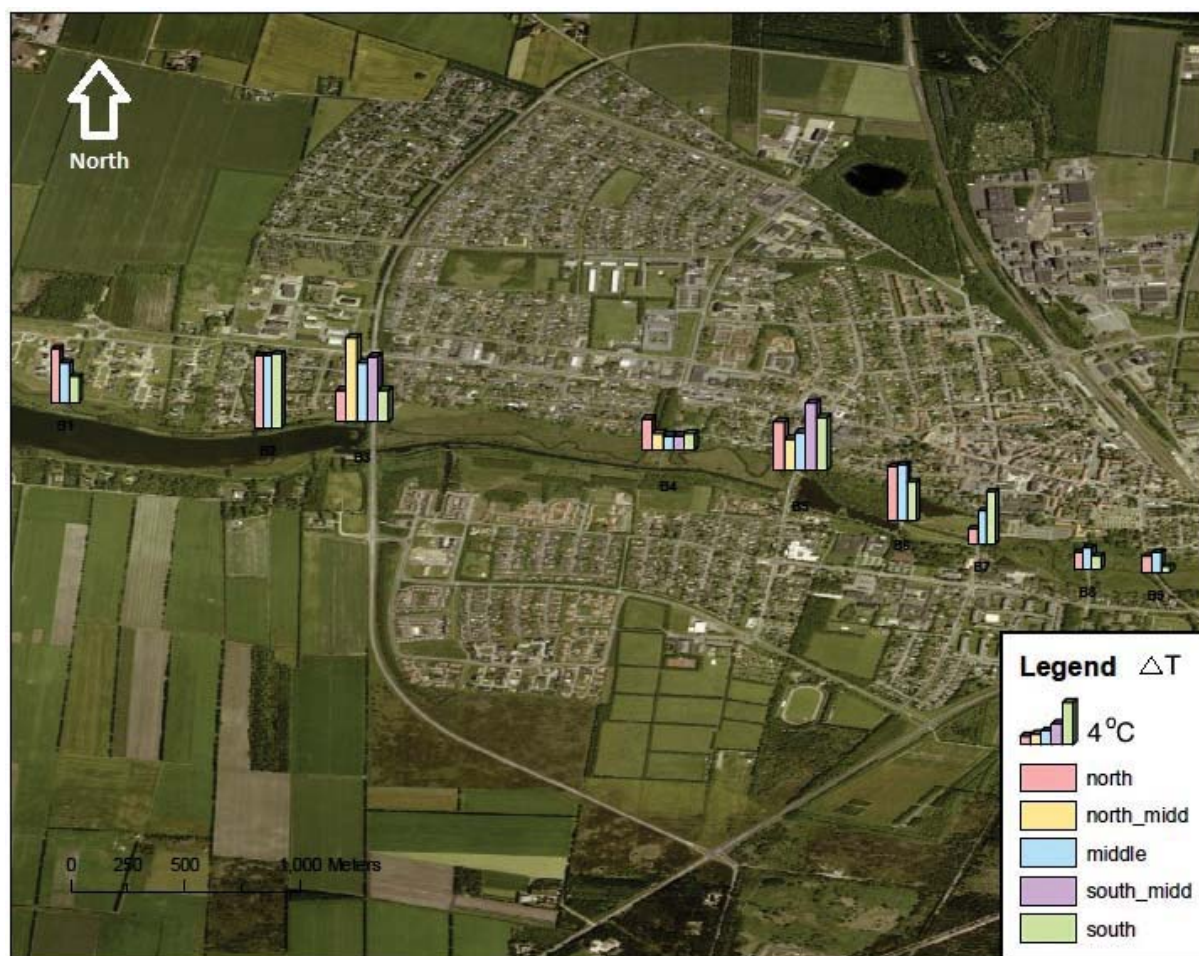
Tabel 1. Resultater af vandprøver fra Grindsted Å for stoffer, hvor der er fastsat miljøkvalitetskrav. Fra /1/.

Analyseresultater fra Grindsted Å (ug/l)

Stof	Indsivningsområdet		Ca. 5 km nedstrøms kildeområdet (gns.) (n=3) ⁶⁾	Indgang til habitatområde 77 (n=1)	Miljøkvalitetskrav/vandkvalitetskriterier	
	Gennemsnit (n=19) ⁵⁾	Maks. målt			Generelt krav	Korttidskrav
Benzen ^{*)}	0,83	2,6	0,18	-	10	50
Toluen	0,39	5,1	0,02	-	74	380
Ethylbenzen	0,07	0,8	-	-	20	180
Xylener	0,34	3,6	-	-	10	100
Trichlor-methan ^{*)}	-	0,23		-	2,4	
1,1-dichlorethan	0,3	3,0	-	-	10	
1,2-dichlorethan ^{*)}	0,09	0,18		-	10	
Vinylklorid	2,2	21	0,23	-	0,05	0,5
Cis-1,2-dichlor-ethylen	4,4	43	1,0	0,28	6,8	68
Dichlorethylene (sum)	4,5	44	1,0	0,28	6,8	68
Trichlorethylen ^{*)}	0,35	0,9	0,08	-	10	
Tetrachlorethylen ^{*)}	0,17	0,5	0,06	-	10	
Phenol	0,06	0,17	0,04	0,06	7,7	310
Sulfanilsyre	18	67	0,6	i.a.	280 ¹⁾	
Sulfonamider (sum)	3,7	5,8	2,7	0,10	4,6 ²⁾	14 ²⁾
Barbiturater (sum)	3,6	5,1	4,3	-	70 ³⁾	500 ³⁾
Kviksølv ^{*)}	-	-		-	0,05 ⁴⁾	0,07

^{*)} Prioriterede stoffer og andre stoffer, hvortil der er fastsat miljøkvalitetskrav på Fællesskabsniveau

- : under detektionsgrænsen



Figur 3. Temperaturforskel mellem grundvand og å-vand d. 9. marts 2011. Fra /10/.

KONKLUSIONER

Baseret på målinger for specifikke organiske stoffer i Grindsted Å udført af tre omgange kan det konkluderes at Miljøkvalitetskravet for vinylchlorid overskrides på en strækning af åen. Der er på baggrund af de foreliggende data tale om en strækning på ca. 8 km. Målet "God økologisk tilstand" er således ikke opfyldt på denne strækning. Påvirkningen skyldes indsvivning af forurenede grundvand fra Grindstedværkets jordforureninger. Dette er blevet yderligere bekræftet af temperaturmålinger i åen, som tydeligt viser indsvivning af grundvand.

I forslaget til vandplan opereres med et midlertidigt vurderingsgrundlag for miljøfarlige forurenende stoffer, da datagrundlaget har været spinkelt. I den forbindelse er vandområderne blevet inddelt og knyttet til fire indsatskategorier i forhold til konkrete miljøfarlige forurenende stoffer: 1. Vandområde uden problem, 2. Vandområde under observation, 3. Vandområde med behov for stofbestemt indsats, 4. Vandområde med ukendt tilstand/belastning.

Grindsted Å nedstrøms Grindsted by er blevet placeret i indsatskategorien 2 "Vandområde under observation" med henblik på at skaffe yderligere viden om koncentrationer og stoffernes giftighed.

REFERENCER

- /1/ Miljøstyrelsen. Februar 2011. Vurdering af påvirkning af Grindsted Å og Grindsted Engsø fra jordforureningerne fra Grindstedværket.
- /2/ Region Syddanmark. Udarbejdet af Grontmij|Carl Bro. 26-03-2010. Grundvandsmodel for Grindsted By.
- /3/ Region Syddanmark. Udarbejdet af Orbicon. Januar 2010. Prøvepumpning ved Tronsøen i Grindsted.
- /4/ By- og Landskabsstyrelsen. Oktober 2010. Forslag til Vandplan. Hovedopland 1.10 Vadehavet.
- /5/ Ribe Amt. Udarbejdet af Ejlskov. 15-06-2005. Indsamling af supplerende data til Monitoringsplan for Grindsted. Afrapportering af Fase 2. Delrapport 1.
- /6/ Ribe Amt, Grundvandskontoret. Notat af 27-12-2006. Overvågning Grindsted Å – 2006. Grundvandsforureningen i Grindsted.
- /7/ Region Syddanmark. Udarbejdet af Niras. November 2009. Redegørelse over anvendte kemikalier på Grindstedværket og deres potentielle trussel i forhold til miljøet.
- /8/ Arbejdsgruppen vedrørende Kærgård Plantage. Udarbejdet af DHI – Inst. for vand og miljø. November 2006. Miljøvurdering af udsivning ved Kærgård Plantage forår 2006.
- /9/ Miljøstyrelsen. 03-12-2010. Notat om vandkvalitetskriterier for barbiturater.
- /10/ Hunner, B.A & Lindgreen C.P. (2011). Modelling and impact analysis of contamination in Grindsted stream. Bachelor project. DTU Environment.

FRA OPLAND TIL SØER OG VANDLØB: UDVEKSLING AF GRUNDVAND OG NÆRINGSSTOFFER OG BETYDNINGEN AF RANDZONER

Lektor Peter Engesgaard
Seniorforsker Bertel Nilsson

Institut for Geografi og Geologi, Københavns Universitet
Hydrologisk Afdeling, GEUS

ATV JORD OG GRUNDVAND

Vandkvalitet i grundvand/overfladevand
- hvordan griber vi det an?

Møde 29. november 2011

RESUMÉ

Flere af vores nye undersøgelser viser, at grundvandets opholdstid i randzoner til vandløb og søer er i størrelsesordenen uger til år. Det er i tråd med vurderingen i GOI typologien (/1/). Til gengæld viser de samme undersøgelser, at nitratreduktionen er lille i de fleste systemer (næsten nul), hvor der i /1/ blev vurderet, at denne var af størrelsesordenen 10-97% for den diffuse strømning gennem et ådalsmagasin. For nitrats vedkommende styres dette af, at der alle steder også findes ilt, og reduktionskapaciteten er derfor lille. Nitratreduktionen kan dog godt være større, da det vurderes, at der mange steder kan ske en betydelig reduktion af nitrat i selve vandløbs- eller søbunden.

INDLEDNING

Der er en berettiget øget fokus på grundvand-overfladevands interaktion, da grundvandets bidrag i form af vand og næringsstoffer (fluxe) til vandløb og søer kan påvirke det økologiske system. De grønne områder, bufferzonerne, engene, vådområderne eller her blot benævnt randzonerne, omkring vandløb og søer bliver derfor også interessante, da de er sidste station, inden grundvandet ender som overfladevand. I /1/ blev der i 2004 forslået en typologi for Grundvand-Overfladevands Interaktion (GOI), som på forskellige skalaer vurderer; (1) betydningen af den regionale geomorfologiske og geologiske opbygning på GOI, (2) ådalstypen, dvs. kontakten mellem ådalsmagasinet og det nærliggende regionale grundvandsmagasin og (3) strømningsveje i ådalsmagasinet til vandløb.

Vi har gennem længere tid kigget mest på de hydrogeologiske og hydrauliske forhold, der styrer disse strømningsveje (vandudvekslingen mellem grundvand og vandløb), men har i nogen sammenhænge også haft mulighed for at kigge på næringsstoffer og pesticider og deres skæbne i randzoner, der kan udgøre hele ådalsmagasinet eller blot en del af det. Der er naturligvis en sammenhæng, og det har måske forbløffet os at se, "hvor lidt reaktiv" mange randzoner har været, specielt når det gælder nitrat. Ofte udvaskes nitrat direkte til vandløbet eller søen, med mindre der sker en betydelig omsætning direkte i vandløbs- eller søbunden.

FORMÅL

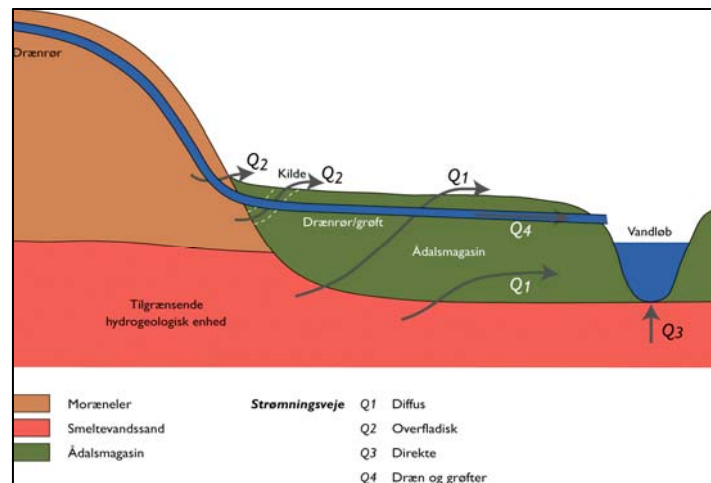
Formålet med indlægget er at;

1. Vise udvalgte eksempler på udvekslingen mellem grundvand og vandløb/søer
2. Diskutere, hvordan de hydrogeologiske og strømningsmæssige forhold påvirker, hvor effektive randzoner kan være i udvaskningen af næringsstoffer (og pesticider)

METODER

Med fare for ikke at definere en randzone korrekt er der her valgt at definere denne som det grønne areal (eng) eller (naturlige) vådområde, der ligger mellem marken og overfladevandet (vandløb eller sø). Indlægget fokuserer kun på at vise udvalgte eksempler på fordele (eller mangel på fordele) ved at have en bræmme tæt ved vandløb eller søer, hvor udvaskningen af næringsstoffer via grundvandet kan formindskes, når rette betingelser tillader det.

For vandløb tages der udgangspunkt i GOI-typologien (/1,2/), se figur 1.



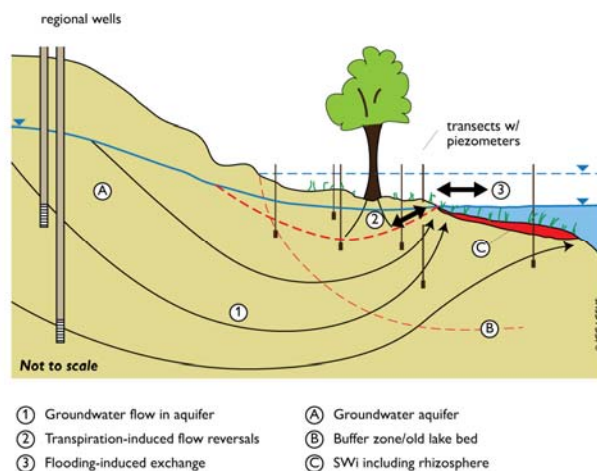
Figur 1: GOI typologi for strømningsveje ved vandløb

Randzonen kunne være hele ådalsmagasinet eller blot en del af denne. I relation til hvor effektiv en randzone er, vil den diffuse tilstrømning (Q_1) gennem randzonen være vigtig /1/.

Flere forhold spiller ind; for nitrats vedkommende om der er ilt til stede eller ej (redox front) og opholdstiden (om der er tid nok til nedbrydning). Hvis der er ilt til stede bliver nitrat ikke nedbrudt. Er opholdstiden (T) meget længere end den karakteristiske tid det tager f.eks. at nedbryde nitrat (T_n) er randzonen en effektiv reaktor og kan mindske udvaskningen. Opholdstiden kan estimeres fra Darcys lov, hvis den hydrauliske gradient, middel hydraulisk ledningsevne og porøsitet kendes. I /1/ vurderes opholdstiden til at være uger til år, og nitratreduktionskapaciteten langs denne strømningsvej vurderes til at være 10-97%.

Hvis det antages, at nitratreduktion foregår ved en første-ordens proces, kan T_n defineres ud fra halveringstiden. Hvis de omsætningsmæssige forhold er til stede og $T \gg T_n$, vil randzonen være meget effektiv, hvis $T \sim T_n$ vil f.eks. nitrat kunne nå ned til vandløbet eller søen i for høje koncentrationer, og hvis $T < T_n$ vil nitrat nå ned til vandløbet/søen uden megen reduktion. Ofte ses der kun en oxisk zone tæt ved starten af randzonen, og for nitrats vedkommende kunne opholdstiden defineres ud fra længden af denne zone.

Figur 2 viser en skitse af et grundvand-sø system, hvor der er defineret 3 reaktorer; (1) Grundvand, (2) bufferzone/randzone og (3) Sediment-Water-Interface (søbund), hvor der potentielt kan ske en omsætning/tilbageholdelse af næringsstoffer i hver enkelt af de 3 reaktorsystemer. En SWI burde også være med i GOI-typologien for vandløb.



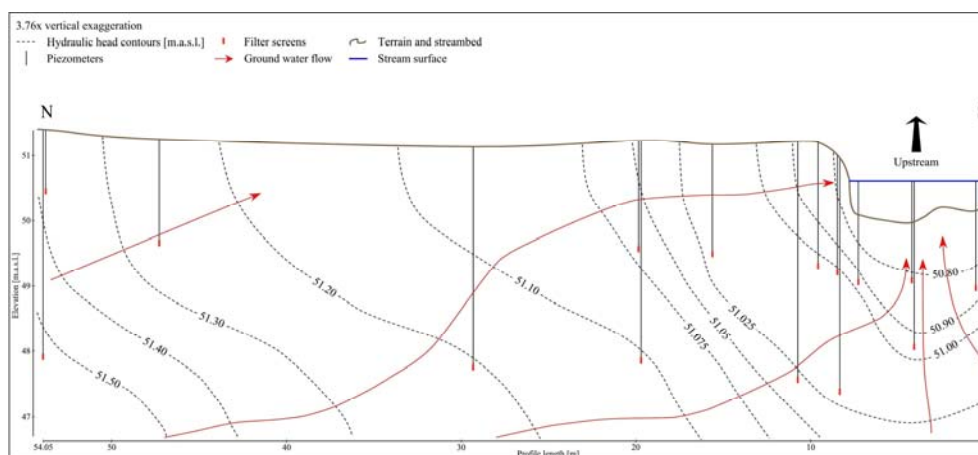
Figur 2: Principskitse for udvekslingen mellem grundvand og sø

Den typiske udveksling kan også her karakteriseres som en Q_1 (diffus), selv om overfladisk afstrømning (Q_2) også kan forekomme (Væng sø, /7/). Den store forskel på søen og vandløbet er ofte det langt større plantedække, der kan forekomme i en sø, f.eks. kan der være op mod 10.000 planter/ m^2 (Hampen sø, /10/) eller tilstedeværelsen af et fint-kornet, organisk rigt lag, der gør den hydrauliske kontakt mellem grundvand og søen ringere (Væng sø, /7/). Planterne kan bl.a. optage næringsstoffer og/eller være med til at skabe anoxiske forhold i de øverste 10-20 cm (rodzonen).

TO EKSEMPLER

Vandløb (Hygild)

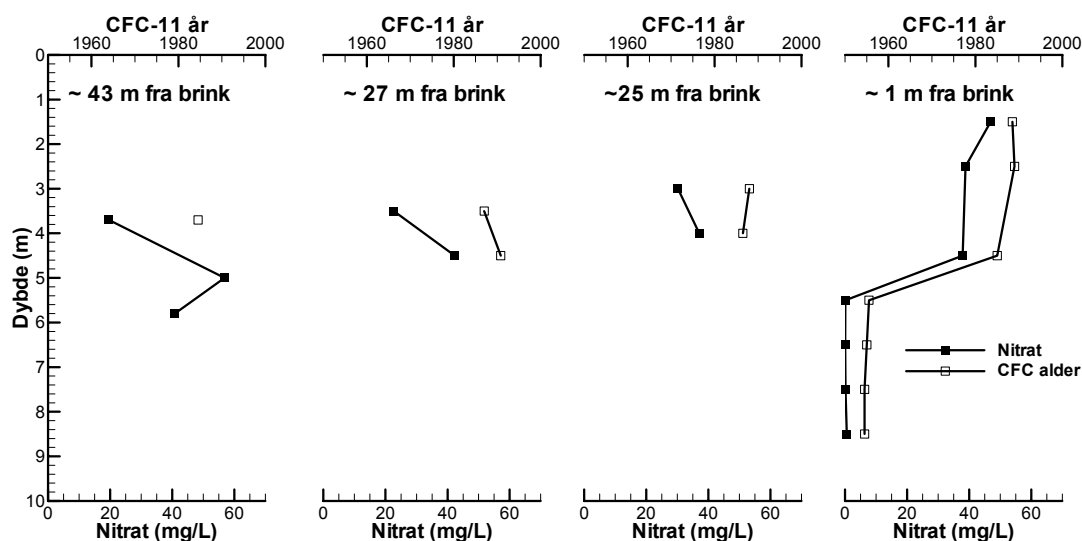
Figur 3 viser et tværsnit gennem et vådområde ved Holtum å nær Ejstrupholm (Hygild). Vandløbet dræner en kombination af skov- og landbrugsarealer (/4,5/). Potentialelinierne indikerer en diffus tilstrømning (Q_1) men også en mulig overfladsisk afstrømning pga den opadgående strømning ved starten af randzonen (Q_2). En betragtelig tilstrømning fra dybere grundvand er også en mulighed (Q_3).



Figur 3: Hygild vådområde: Stømningsveje (/4/)

Figur 4 viser nitratmålinger i forskellige afstande fra vandløbet. Der er nitrat i hele randzonen i de øverste ca. 5 m, og målinger tæt ved vandløbet viser et meget markant fald i ca. denne dybde. Iltprofilerne (ikke med) viser, at der er ilt i de øverste 5 m, og at iltten forsvinder samtidigt med nitrat. Grundvandet er aldersdateret med CFC-11, og det øverste grundvand er ca. 25 år gammelt, mens det under 5 m bliver helt op til 55 år gammelt. Det sidste skal tages med et forbehold, da CFC-11 kan nedbrydes under anoxiske forhold, men som udgangspunkt passer det fint med at gammelt vand er nitrat-frit, mens 25 år gammelt vand er nitratrigt. Vandløbet dræner altså relativt ungt nitratholdigt øvre grundvand og gammelt nitratfrit dybere grundvand.

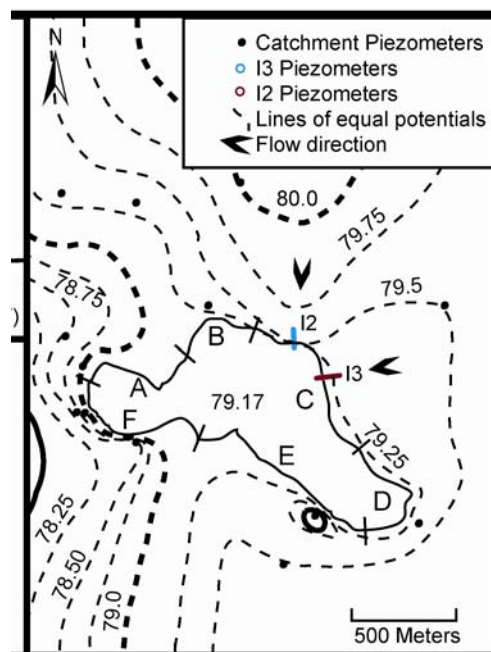
Som udgangspunkt er vådområdet derfor ikke effektiv til nedbrydning af nitrat da der er ilt til stede. Ved vandløbets bund (SWI) blandes ungt og gammelt grundvand, så det kan ikke udelukkes at der opstår anoxiske forhold der kan betinge en nitratreduktion. Hvor meget der kan omsættes af nitrat i selve vandløbsbunden vides ikke. Målinger med temperatur og seepagemeter (/5/) viser en Darcy flux på 10-100 cm/day fra grundvandet til vandløbet. Hvis det antages at SWI er 0.5 m tykt og porøsiteten er 0.35 giver det en opholdstid 0.2-2 dage, hvilket antagelig ikke er tilstrækkeligt for effektiv omsætning af nitrat.



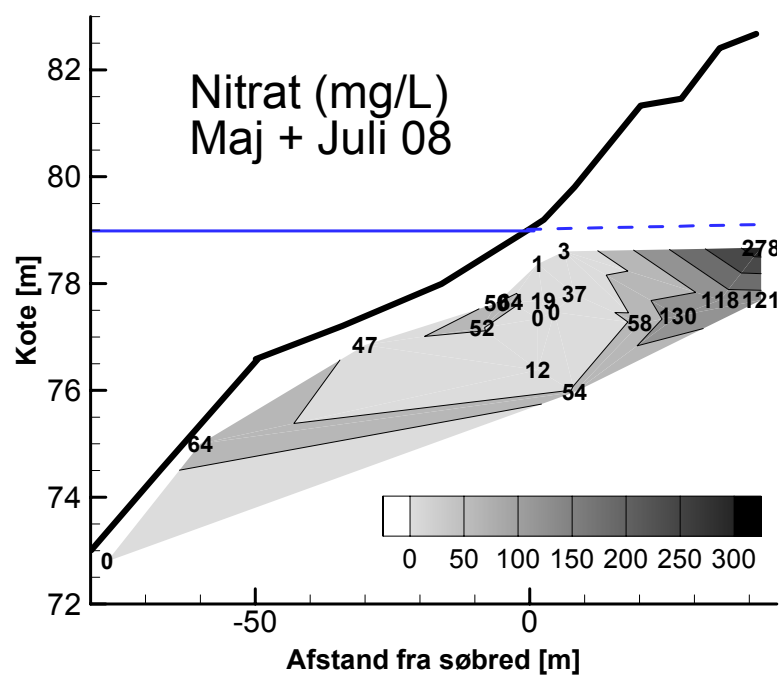
Figur 4: Nitrat og CFC-aldersprofiler i stigende afstand fra Holtum å.

Sø (Hampen)

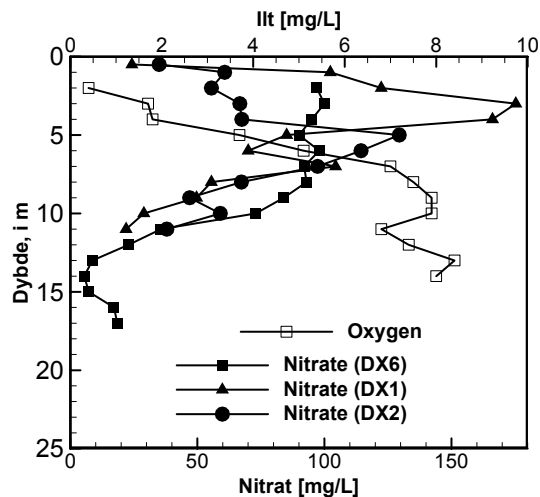
Figur 5 viser potentialekortet ved Hampen sø (/10/). Ved område C og transekt I3 er der konstateret udsivning af nitrat til søen fra landbrugsmarker ca. 45 m fra søbredden. Figur 6 viser nitratfanen fra sommeren 2008. Koncentrationerne varierer fra tæt på 300 mg/L til 50-80 mg/L blot 50 cm under søbunden. Som figur 7 viser, genfindes de høje nitratkoncentrationer til ca. 15 m's dybde (ler træffes ca. 17 meter under terræn). Nitrat nedbrydes ikke, da der samtidigt optræder høje iltkoncentrationer.



Figur 5: Hampen sø og isopotentialelinier. Landbrugsarealer er beliggende ved område C og transekt I3 (fra /10/)

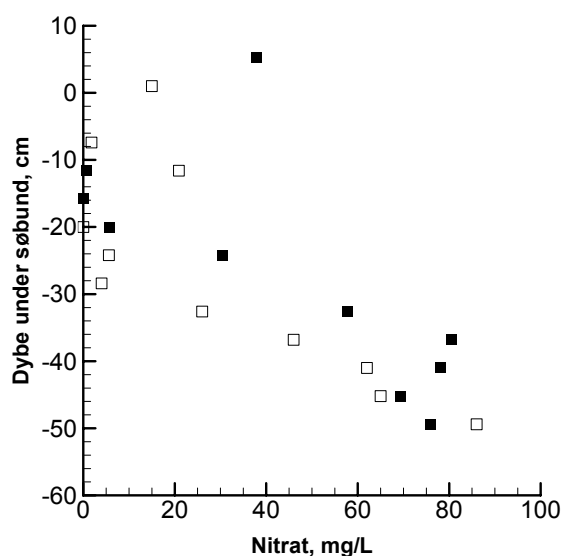


Figur 6: Nitratfanen i randzone ved I3 og under Hampen sø.



Figur 7: Nitrat og iltprofiler i randzonen ved I3 (ca. 5 m fra søbred)

Nitratprofiler i søbunden (SWI) viser, at koncentrationen går brat fra omkring 80 mg/L til få mg/L ved selve bunden (Figur 8). Flere ting gør sig sandsynligvis gældende; (1) Målinger har vist, at opholdstiden i SWI (50 cm) varierer meget, men er relativ høj (10-600 dage), (2) simple batchforsøg har vist, at fjernelsen af nitrat sker inden for få dage, hvilket tilskrives en forholdsvis høj og sandsynligvis lettilgængelig reduktionskapacitet (/11/) og (3), samtidig ved vi, at planterne trives godt i zoner, hvor der siver grundvand og næringsstoffer ud (/3/), dvs. at planterne fungerer som et effektivt filter.



Figur 8: Nitratprofiler i søbunden ved I3 (/11/)

DISKUSSION

Tabel 1 viser en sammenfatning af de undersøgelser, vi har været involveret i de sidste ca. 4-5 år, og hvor vi kan begynde at sige noget om effektiviteten af randzoner som defineret her.

Tabel 1: Effektivitet af forskellige randzoner ved vandløb og søer. ¹ Afstand fra randzonen/mark til bredden af vandløb eller sø, ² Baseret på målinger, men kan naturligvis variere meget, ³ Fra GOI typologien, ⁴ Beregnet opholdstid på basis af målinger, ⁵ Simpel mål for randzonens effektivitet, baseret på målte koncentrationer. Hvis randzonen er L meter lang, og der er fundet nitrat L/2 meter inde i zonen, er effektiviteten 50%, hvis der er fundet nitrat helt ned til vandløbet, er effektiviteten 0%, ⁶ Opholdstiden i en 50 cm tyk vandløbs- eller søbund, baseret på målinger

Lokalitet	Type	Længde, m ¹	K værdi, m/d ²	Q type ³	Opholdstid, dage ⁴	Forurening	Effektivitet % ⁵	SWI ⁶ T _{SWI} dage
Brynemade (Odense)	Eng	~ 200	10	Q ₁	2500	Nitrat	~ 40	?
				Q ₂	?	Pesticider	100	
				Q ₃	?			
Skallebanke (Odense)	Eng	~ 70	7	Q ₁	360	Nitrat	0	1-20
				Q ₂	?	Pesticider	100	
				Q ₃	?			
Mølgaarde (Gjern)	Vådområde	~ 70	3.5	Q ₁	205	Isoproturon	~50	?
				Q ₂	425		100	
				Q ₃	?			
Hygild (Skjern)	Vådområde	~ 50	10	Q ₁	60	Nitrat	0	0.2-2
				Q ₂	? (< 60)			
				Q ₃	? (stor)			
Hampen sø	Eng	~ 45	70	Q ₁	45	Nitrat	0	10-600
Væng sø	Eng/vådområde	500/10-20	?	Q ₁	?	Fosfor	0	0.02-60
				Q ₂	?			

Ingen af områderne lever måske op til definitionen af en bræmme eller randzone, men kan karakteriseres bredt som enge eller vådområder. Området ved Skallebanke var dog dyrket ind til for få år siden og repræsenterer derfor et område, der er omlagt til en slags randzone.

Længden er defineret som afstanden fra kanten af randzonen (kilden) til vandløbet/søen. Som det ses er der i disse tilfælde tale om brede randzoner.

K-værdierne er opmålt på basis af mange slugtests og karakteriserer typisk sedimentet fra ca. 1 meter under terræn. I mange tilfælde er der en stor variation, specielt ved Mølgaarde, hvor K-værdierne kan variere en faktor 100-1000.

Ofte har det kun være muligt at estimere opholdstiden for den diffuse tilstrømning (Q₁) ved en simpel anvendelse af Darcy (og ofte understøttet af 2D/3D modellering på basis af hydrogeofysiske opmålinger, CFC aldersdatering, og direkte målinger af udvekslingen af vandløbs- eller søbund).

Effektiviteten er vurderet som et simpelt mål for langt "forureningen" er trængt ind i randzonen. Ved Hygild er effektiviteten således 0%, da der måles nitrat helt ned til vandløbet.

Da vi ofte måler på selve udvekslingen over vandløbs – eller søbunden, er der forsøgt at give et bud på opholdstiderne under antagelse at SWI er 50 cm tyk.

Hygild og Hampen sø er gennemgået ovenfor:

Hygild er karakteriseret som et vådområde med tilsyneladende lille kapacitet for omsætning af nitrat, da der samtidigt findes ilt. En forholdsvis høj hydraulisk ledningsevne (K) og gradient betinger en kort opholdstid i randzonen (ca. 60 dage). Opholdstiden i SWI er ligeledes kort på grund af den høje udveksling af vand. Der er en dyb tilstrømning af anoxisk grundvand, der kan medføre en vis reduktion (kendes ikke).

Randzonen ved Hampen sø har også et lille potentiale for nitratreduktion da der findes ilt. Igen er det karakteristisk, at opholdstiden er kort, ca. 45 dage, her mest på grund af en relativ høj K værdi. Til gengæld er SWI meget effektiv, hvor opholdstiden og reaktiviteten er tilpas høje, der sammen med planteoptag omsætter/tilbageholder en stor del af nitraten.

Ved Skallebanke (Odense Å) når nitrat helt ned til vandløbet, igen da der findes ilt i området. Her er opholdstiden endda stor. Ved Brynemade (opstrøms Skallebanke) ses til gengæld en fjernelse af nitrat på ca. 40% (dvs. nitrat findes kun ca. 80 meter fra kanten af randzonen eller 120 m fra vandløbet). Opholdstiden er også ca. 7 gange længere ved Brynemade end ved Skallebanke.

Mange pesticider nedbrydes aerobt. Som det fremgår af tabellen, er der heller ikke fundet pesticider ved Skallebanke og Brynemade. Et feltforsøg ved Mølgaarde har vist, at isoproturon blev effektivt fjernet i selve den aerobe zone af vådområdet (diffus strømning, Q_1) (9/). Da området er præget af en høj overfladisk afstrømning, formodes det, at en vis del af pesticiderne (og nitrat) vil afstrømme hurtigt til vandløbet (Voldby bæk). Det er bemærkelsesværdigt, at området generelt har den laveste K værdi, som netop vil betyde en større overfladisk afstrømning, da grundvandet presses op med skræntfoden.

Udvekslingen mellem grundvand og Væng sø er meget speciel, idet ca. 40% af grundvandet er simuleret til at sive ind på den vestlige side (måske overfladisk) mens 60% strømmer under søen og siver op i vådområdet og søbunden på den østlige side. Det giver anledning til meget høje målte Darcy fluxe (op mod 8 m/dag) og meget lave opholdstider i SWI (helt ned til få timer). Ekstern fosfor belastning er et stort problem for Væng sø og tilbageholdelsen i randzonen eller SWI formodes at være lille.

De undersøgte "randzoner" har alle vist sig rimeligt højerpermeable ($K=3-70$ m/dag) med en relativ stor udveksling med vandløb eller sø. Det har betydet relativ korte opholdstider i mange af systemerne, som dog passer godt med vurderingen i 1/ (uger til år). Kun i de tilfælde hvor der er en relativ lang opholdstid, er det fundet, at både ilt og nitrat forsvinder (Brynemade). En 2D transport og nitratreduktionsmodel er opsat for Brynemade, og halveringstiden for nitratreduktion er estimeret til 80 dage. Med andre ord tager det 80 dage at reducere koncentrationen med 50%, 160 dage betyder en reduktion på 25%, på 240 dage er reduktionen 12.5% og så fremdeles. Ved Hampen sø blev der lavet anaerobe batchforsøg med nitratreduktion i grundvandssediment, og halveringstiden blev anslået til 30-200 dage 11/. For visse

systemer kan reduktionskapaciteten derfor være begrænset eller nitratreduktionsraten lav i forhold til opholdstiden.

Da den hydrauliske gradient ofte er styret af den flade topografi, vil længden af randzonerne være vigtig, hvis de skal være effektive i at nedsætte udvaskningen af næringsstoffer (her hovedsagelig belyst ved nitrat). For mange af de undersøgte systemer kan SWI have en potentiel stor betydning for udvaskningen af næringsstoffer, som dog styres. Igen vil opholdstiden i SWI være afgørende, og som kan variere fra få timer til år.

TAK TIL

Undersøgelserne er blevet til i et samarbejde med en masse mennesker, som vi ikke havde tid til at sende manuskriptet til. Vi håber, at de har forståelse for, at de ikke optræder som medforfattere, men her er de;

IGG/KU: Sachin Karan (PhD stud.), Jannick Jensen (PhD stud.), Jakob Kidmose (nu GEUS), Rikke Pedersen (nu Mærsk), Jolanta Kazmierczak (PhD stud.)

GEUS: Mette Frandsen (PhD. Stud.), Troels Laier, Vibeke Erntsen, Mette Dahl, Anders Johnsen, Jens Aamand.

Biologisk Institut/KU: Ole Pedersen

Biologisk Institut/SDU: Daniella Ommen, Frede Ø. Andersen, Mogens Flindt

DMU: Carl Christian Hoffmann, Frank Landkildehus

Og tak til den nuværende finansiering;

HOBE: Center for hydrology (www.hobe.dk)

CLEAR: Center for sørestaurering (www.lake-restoration.net)

AUQAREHAB: EU projekt (www.aquarehab.vito.be)

LITTERATUR

1. Dahl, M., J. H. Langhoff, B. Kronvang, B. Nilsson, S. Christensen, H. E. Andersen, C. C. Hoffmann, K. R. Rasmussen, F. von Platen-Hallermund og J. C. Refsgaard, Videreudvikling af ådalstypologi – Grundvand-Overfladevandsinteraktion (GOI), Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen, 16, 2004.
2. Dahl, M., B. Nilsson, J. H. Langhoff, J. C. Refsgaard, 2007, Review of classification systems and new multi-scale typology of groundwater-surface water interaction, J. Hydrol., 344, 1-16.
3. Frandsen, M., B. Nilsson, P. Engesgaard, O. Pedersen, 2011, Groundwater seepage stimulates growth of aquatic macrophytes, sendt til Freshwater Biology.
4. Jensen, J. K., 2009, Heat as a tracer for estimation of ground water-surface water interaction, speciale, Institut for Geografi og Geologi. Københavns Universitet.
5. Jensen, J.K. and P. Engesgaard, 2011 Non-uniform groundwater discharge across a stream bed: Heat as a tracer, Vadose Zone J., 10, 98-109, doi:10.2136/vzj2010.005.
6. Karan, S., 2008, Investigation and simulation of groundwater lake interaction with the use of multiple tracers, speciale, Institut for Geografi og Geologi. Københavns Universitet.
7. Kidmose, J., 2010, Groundwater-surface water interaction: From catchment to interfaces at lakes and streams, PhD thesis, Institut for Geografi og Geologi, Københavns Universitet.

8. Kidmose, J., P. Engesgaard, B. Nilsson, T. Laier, and M.C. Looms, 2011, Spatial distribution of seepage at a flow through lake: Lake Hampen, Western Denmark, *Vadose Zone J.*, 10, 110-124, doi:10.2136/vzj2010.0017.
9. Kidmose, J., M. Dahl, P. Engesgaard, B. Nilsson, B.S. Christensen, S. Andersen, 2010, Experimental and Numerical Study of the relation between Flow Paths and Fate of a Pesticide in a Riparian Wetland, *J. Hydrol.*, 386, 68-79.
10. Ommen, D.A.O., J. Kidmose, S. Karan, M.R. Flindt, P. Engesgaard, B. Nilsson, and F.Ø. Andersen 2011, Importance of groundwater and macrophytes for the nutrient balance at oligotrophic Lake Hampen, Denmark, DOI: 10.1002/eco.213
11. Pedersen, R. E., 2010, Hydrogeologi og grundvandsgeokemi i udstrømningszoner til søer, speciale, Institut for Geografi og Geologi. Københavns Universitet.

OCCURRENCE OF PESTICIDES IN SURFACE AND GROUNDWATER IN TWO CATCHMENTS ON SJÆLLAND, DENMARK

Postdoc. Ursula S. McKnight ¹
Ph.d.-stud. Jes J. Rasmussen ²
Professor Brian Kronvang ¹
Professor Poul L. Bjerg ¹
Professor Philip J. Binning ¹

¹ DTU Environment, Technical University of Denmark

² Department of Bioscience, Aarhus University

ATV JORD OG GRUNDVAND

Vandkvalitet i grundvand/overfladevand
- hvordan griber vi det an?

Møde 29. november 2011

ABSTRACT

The release of chemicals such as chlorinated solvents, pesticides and other xenobiotic organic compounds to streams, either from contaminated sites, accidental or direct application/release, is a significant threat to water resources. Fulfilling the requirements of the EU Water Framework Directive (WFD), which requires member states to guarantee the *good* ecological status (or potential, in the case of “heavily modified water bodies”) of its receiving waters, is challenging since it is difficult to successfully evaluate all the pressures stressing an ecosystem. This study endeavours to identify – and ideally separate – potential stressors acting on surface water ecosystems at the catchment-scale. A secondary objective was to evaluate possible water quality differences between site types (distinguished as first-order stream locations potentially impacted by a single stressor) and seasons.

INTRODUCTION

Due to increasing global exploitation of both stream water and groundwater resources, it is essential to obtain a better understanding of human impacts on, and the connections between these two systems and the roles they play in maintaining water quality. Society is becoming increasingly dependent on groundwater for meeting its industrial, agricultural and domestic water needs, and anthropogenic impacts due to the release of xenobiotic organic contaminants and intensive use of agricultural chemicals has led to the degradation of this resource (Hose, 2005). To address this, the EU WFD requires member states to evaluate all types of contamination sources within a watershed in order to assess their direct impact on water quality and ecosystem health (Hinsby et al., 2008; Theodoropoulos and Iliopoulou-Georgudaki, 2010; Von der Ohe et al., 2007; Whiteman et al., 2010).

Effectively reducing cumulative impacts on surface water ecosystems requires an understanding of the different pressures that can be present in a particular catchment. This study builds on recent work indicating that pesticides, a well-known stressor that may cause a decline in groundwater and surface water quality and the biodiversity of freshwater ecosystems, may not be captured by traditional methods used for the assessment of ecological health, including the Danish Stream Fauna Index (DSFI) (McKnight et al., 2011). Understanding the origins and occurrence of this stressor in catchments is essential since (i) pesticides are one of the principle reasons for the closure of drinking water wells in Denmark (GEUS, 2010), (ii) a better understanding of the source-pathway-receptor linkages will improve (ecological) risk assessments for pesticides and (iii) ultimately guide remedial actions towards key contaminant sources.

MATERIALS AND METHODS

Study area

The field campaign was conducted over two years (2010-2011) in two study catchments on Sjælland, Denmark: the Skensved and Hove catchments. The Skensved catchment is relatively small, ca. 25 km² (Fig. 1a), and was chosen predominantly for its good hydromorphological conditions (Danish Habitat Quality Index >26, according to Pedersen et al., 2006). This is important considering that Rasmussen et al. (2011) have shown that the effects of diffuse source pesticide contamination on stream macroinvertebrate communities are clouded by the effects of physical habitat degradation, thereby confounding the evaluation of other anthropogenic stressors. In contrast, the Hove catchment is relatively large, ca. 195 km² (Fig. 1b), and its streams do not

meet the DHQI threshold for good physical conditions. However, catchments such as the Hove are still required to meet the goal of good ecological status, as required by the EU WFD.

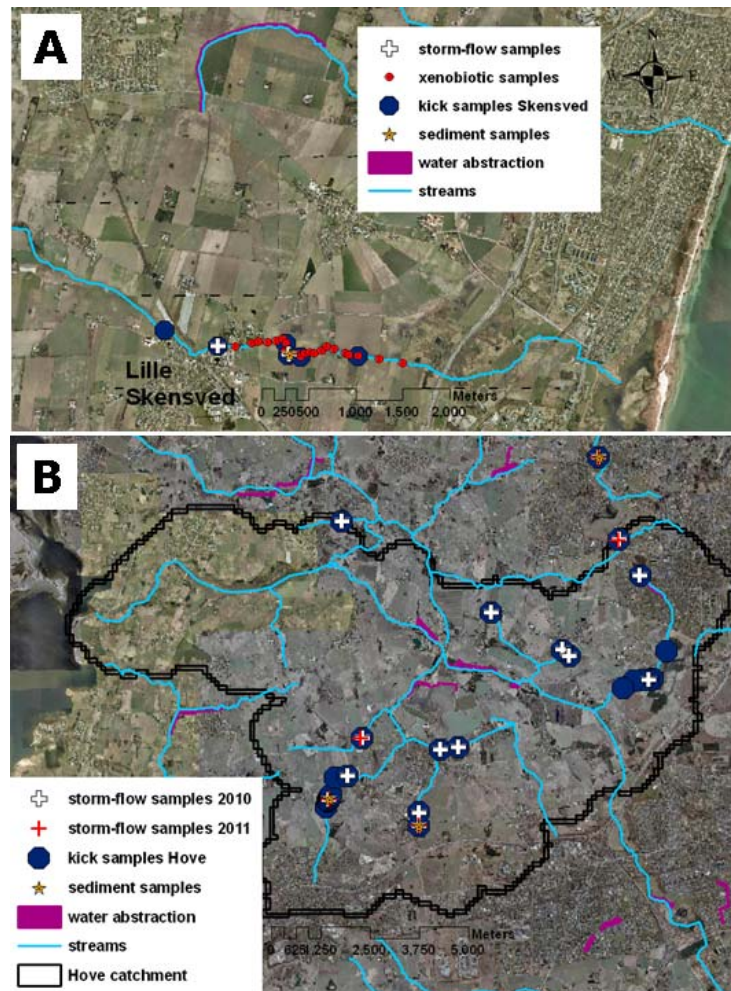


Figure 1: Study catchments located on Sjælland, Denmark: the (a) Skensved catchment, south-west of Copenhagen, which discharges into Køge Bay, and (b) Hove catchment, west of Copenhagen, which discharges into the Roskilde Fjord. Also shown are the locations for the storm-flow samples (white crosses), additional storm-flow samples in 2011 (Hove only: red crosses), xenobiotic samples (Skensved only: red circles), kick samples (blue circles, which also indicate xenobiotic sample locations for the Hove catchment), sediment samples (yellow stars), and water abstraction locations (magenta lines).

Stream characteristics

In addition to Skensved stream, twelve first-order streams in the Hove catchment were selected according to the following selection criteria: year-round water flow, no (or low) maintenance activities conducted during the sampling period (e.g. dredging) and multiple locations could be identified that were potentially impacted by only one of the following three stressors: agriculture (i.e. during the spring spraying season), a contaminated site (contaminants potentially discharging into surface water from groundwater) or urban discharge (from residential settlements, e.g. septic tanks). Water abstraction and sewage effluents were disregarded as stressors in this

study as water abstraction predominantly occurs on third- and fourth-order streams in the Hove and not at all (directly) in Skensved, and only one sewage treatment plant was present in the Hove (in the south-west corner of the catchment) and not at all in Skensved. Additionally, six control sites on Sjælland with “Least Disturbed Conditions” (Stoddard et al., 2006) were chosen from the Danish monitoring programme (NOVANA) database (<https://oda.dk>).

Quantification of stressors

We carried out a comprehensive field campaign including the analysis of water chemistry, xenobiotic organic compounds, including pesticides, physical conditions and benthic macroinvertebrate communities (see Fig. 1). The selection of analysed pesticides was based on application frequency and total applied amounts in 2009 (Danish EPA, 2010). The list was augmented with a series of banned pesticides that are commonly found in drinking water wells. In total, 28 herbicides were included in the storm-flow sampling campaign in 2010, and in 2011, 5 fungicides and 4 insecticides were added. In 2011, a total of 52 pesticides (20 herbicides, 11 fungicides and 21 insecticides) were screened in the bed sediment.

During the main agricultural pesticide application season (May and June), event-controlled runoff sampling systems (Fig. 2a) were used to characterise exposure to diffuse source pesticide contamination of the stream (Liess and Von der Ohe, 2005) caused by heavy precipitation (defined as ≥ 10 mm). Additionally in 2010, grab samples were collected on August 10th during base-flow conditions in the streams in order to characterise pesticides mainly originating from base-flow groundwater discharge. In addition, time-integrated sampling of the bed sediment was conducted at four locations in 2011 using a suspended particle sampler that was deployed in the main flow channel, 10 cm above the streambed, during the period from the beginning of May to the end of June (Fig. 2b). The full description and mechanistic details are given in Laubel et al. (2001).



Figure 2: Photos from the field sampling in Skensved stream for the (a) event-controlled (storm-flow) runoff sampling system and (b) streambed sediment sampler.

RESULTS

In total, five sampling events triggered the systems in 2010 and 2011. The three events in 2010 occurred on May 15th, June 1st and June 11th, with 18 mm, 12.5 mm and 11 mm rainfall, respectively. The two events in 2011 occurred on May 22nd and June 8th, on days having 11 mm and 12 mm rainfall, respectively. The results for the storm-flow events revealed that the sampling campaign successfully captured the early spring application of metamiltron, a pesticide sprayed only in the sowing season, albeit only in 2010 (Fig. 3). In addition, 2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid (MCPA), trichloroacetic acid (TCA), mechlorprop (MCP), 4,6-dinitro-o-cresol (DNOC) and 2,6-dichlorbenzamide (BAM) were found to dominate the pesticide results.

Many of these compounds are not related to immediate spraying, but originate from groundwater inflow to the streams. For some locations, the presence of xenobiotics/pesticides in the stream could be linked to the contaminated sites.

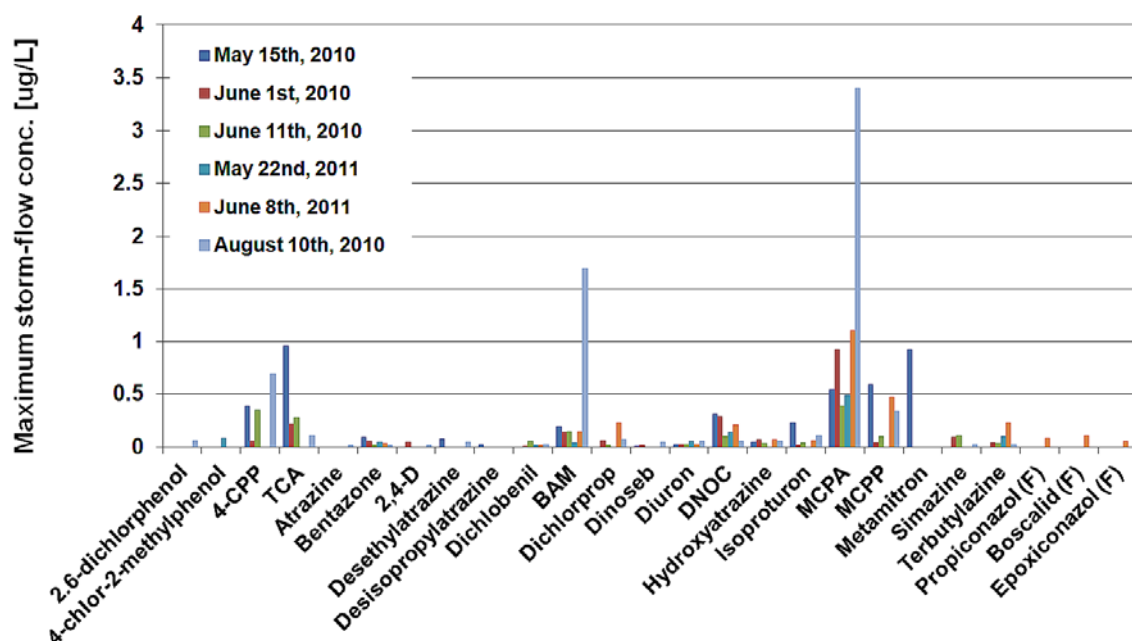


Figure 3: Maximum concentrations for all compounds detected during the storm-flow sampling campaigns.

Figure 4 presents an overview for the results of the streambed sediment analysed in 2011. Diuron, an EU priority pollutant, was found in the highest concentration (140 µg/kg), but only in the Hove catchment at one location. Chlorpyrifos, lindane (gamma-HCH) and hexachlorobenzene, also EU priority pollutants, were found in at least one location in both catchments.

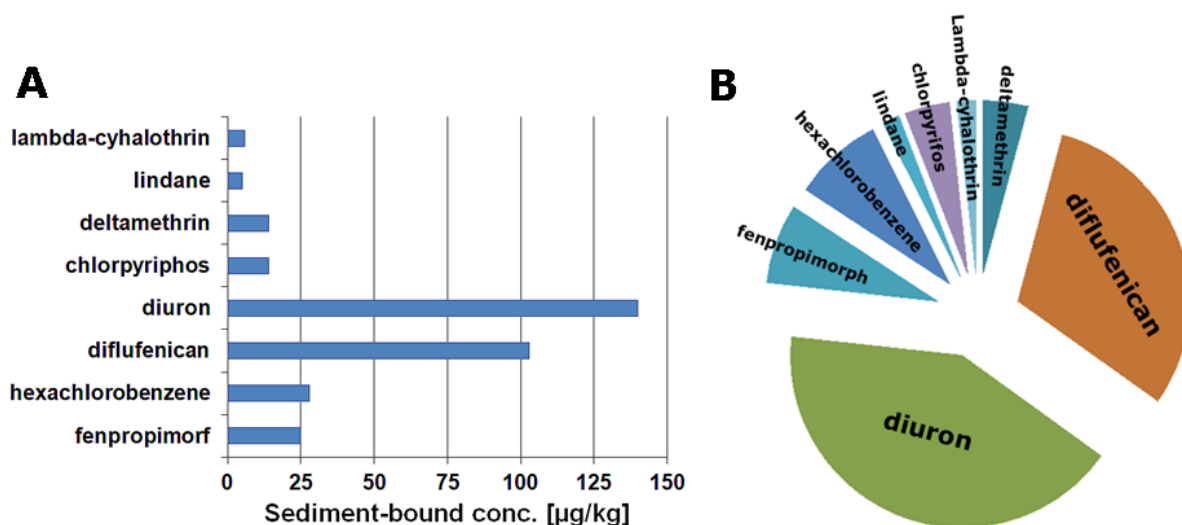


Figure 4: Results for the (a) sums and (b) percentages of pesticides detected in the bed sediment from May to June 2011, for both the Hove and Skensved catchments.

CONCLUSIONS

For the Skensved catchment, we were successfully able to identify and separate all stressors evaluated in this study, including capturing seasonal trends for pesticide application. We found baseflow from groundwater to be an important source of pesticides entering streams. However, the ecologically toxic pesticides were found to be present in the streambed sediment.

For the Hove catchment, all sites had substantial physical habitat impairment and, in general, an absence of pollution intolerant macroinvertebrate species. The dominance of pollution tolerant species were indications for biological impairment. However, no direct relationship could be discerned relating benthic macroinvertebrate community structure and water quality (or pesticide concentrations) to the specific stressor categories (i.e. agriculture, contaminated sites, urban discharge).

FINAL REMARKS

The assessment of the large amount of data collected during this comprehensive field campaign is on-going. Conclusions regarding the impacts of these stressors on the stream water quality and benthic macroinvertebrate communities will be presented at the ATV Vingsted meeting 2011.

ACKNOWLEDGEMENT

We wish to acknowledge help from the Capitol Region of Denmark, Environmental Centre, Roskilde, as well as the municipalities and site owners in the Hove and Skensved catchments. Technicians from the Technical University of Denmark and Aarhus University (formerly the Na-

tional Environmental Research Institute) contributed to a significant part of the field and laboratory work. The project was conducted as part of the RiskPoint project, which is supported by the Danish Council for Strategic Research (grant no. 2104-07-0035).

REFERENCES

- Danish EPA, 2010. Bekaempelsesmiddelstatistik 2009. Orientering fra Miljøstyrelsen Nr. 6, Miljøministeriet: Copenhagen.
- GEUS, 2010. Grundvandsovervågning 2010, Grundvand: Status og udvikling 1989-2009. De Nationale Geologiske Undersøgelser for Danmark og Grønland, Klima- og Energiministeriet, ISBN 978-87-7871-296-7.
- Hose, G.C., 2005. Assessing the Need for Groundwater Quality Guidelines for Pesticides Using the Species Sensitivity Distribution Approach. *Human and Ecological Risk Assessment* 11, 951-966.
- Hinsby, K., Condesso de Melo, M.T., Dahl, M., 2008. European case studies supporting the derivation of natural background levels and groundwater threshold values for the protection of dependent ecosystems and human health. *Science of the Total Environment* 401, 1-20.
- Laubel, A., Kronvang, B., Fjordback, C., Larsen, S., 2001. Time-integrated suspended sediment sampling from a small lowland stream. *International Association of Theoretical and Applied Limnology* 28, 1420-1424.
- Liess, M., Von der Ohe, P.C., 2005. Analyzing Effects of Pesticides on Invertebrate Communities in Streams. *Environmental Toxicology and Chemistry* 24, 954-965.
- McKnight, U.S., Rasmussen, J.J., Kronvang, B., Bjerg, P.L., Binning, P.J. Integrated assessment of the impact of chemical stressors on surface water ecosystems. Submitted to *Environment International* (in review).
- Pedersen M.L., Sode A., Kaarup P., Bundgaard P., 2006. Habitat Quality in Danish Streams. Testing of Two Indices and Development of a National Physical Habitat Quality Index. (In Danish). Silkeborg: National Environmental Research Institute, Scientific Report Nr. 590.
- Rasmussen, J.J., Baattrup-Pedersen, A., Larsen, S.E., Kronvang, B., 2011. Local physical habitat quality cloud the effect of predicted pesticide runoff from agricultural land in Danish streams. *Journal of Environmental Monitoring* 13, 943-950.
- Stoddard, J.L., Larsen, D.P., Hawkins, C.P., Johnson, R.K., Norris, R.H, 2006. Setting Expectations for the Ecological Condition of Streams: The Concept of Reference Condition. *Ecological Applications* 16, 1267-1276.
- Theodoropoulos, C., Iliopoulou-Georgudaki, J., 2010. Response of biota to land use changes and water quality degradation in two medium-sized river basins in southwestern Greece. *Ecological Indicators* 10, 1231-1238.
- Von der Ohe, P.C., Prüss, A., Schäfer, R.B., Liess, M., de Deckere, E., Brack, W., 2007. Water quality indices across Europe—a comparison of the good ecological status of five river basins. *Journal of Environmental Monitoring* 9, 970-978.
- Whiteman, M., Brooks, A., Skinner, A., Hulme, P., 2010. Determining significant damage to groundwater-dependent terrestrial ecosystems in England and Wales for use in implementation of the Water Framework Directive. *Ecological Engineering* 36, 1118-1125.

STORMWATER PRIORITY POLLUTANTS VERSUS SURFACE WATER QUALITY CRITERIA

Associate Professor Eva Eriksson ¹

Professor Anna Ledin ^{1, 2}

Professor Anders Baun ¹

Associate Professor Hans-Christian Holten Lützhøft ¹

Associate Professor Peter Steen Mikkelsen ¹

¹ DTU Environment, Technical University of Denmark

² Dept. of Chemical Eng, Center for Chemistry and Chemical Eng., Lund University

ATV JORD OG GRUNDVAND

Vandkvalitet i grundvand/overfladevand
- hvordan griber vi det an?

Møde 29. november 2011

ABSTRACT

Stormwater in urban areas comprises of a substantial part of the urban water cycle, dominating the flow in many small urban streams, and the pollution levels are sizeable. No stormwater quality criteria were found here and no European or national emission limit values exist. Stormwater pollutants however are present in levels exceeding most of the regulated surface water quality criteria and environmental quality standards. Therefore catchment characterisation is needed to choose suitable treatment prior to discharge into receiving surface waters, as the mixing may be insufficient in small streams.

INTRODUCTION

Stormwater runoff is a vital part of the urban water cycle, and heavy rain events in urban areas currently receive increased amounts of attention due to potential pressures of climate change (Arnbjerg-Nielsen et al., 2011) and subsequent impacts, such as stormwater-related erosion and flooding. Stormwater runoff from urban impervious surfaces is also gaining interest because of an increased awareness of the broad spectrum of pollutants present, such as heavy metals and xenobiotic organic compounds (XOCs) (e.g. polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), pesticides, flame retardants, detergents and plasticizers). These pollutants are found in quantities (Makepeace et al., 1995; Eriksson et al., 2007; Göbel et al., 2007) that may adversely affect surface water quality. Another driving force for the increased attention towards chemical pollution in stormwater runoff is the implementation of the European Union Water Framework Directive (2000/60/EC, WFD; European Commission 2000), which aims to achieve a good chemical and ecological status in surface, ground and coastal waters. Within the WFD, point and diffuse discharges of chemical pollution from urban areas should be mitigated using application of best available techniques (BAT) or best environmental practices (BEP). The resulting receiving water quality should not exceed the environmental quality standards (EQS; 2008/105/EC) listing 41 hazardous substances. Danish environmental authorities also do not to use the emission limit level (ELV) principle for stormwater discharges and it is stated in the Danish environmental quality standards (EQS) (Statutory order no. 1022 of 2010) that “normally polluted separate stormwater discharges” are exempted. This poses a challenge to engineering treatment systems placed up-stream from the discharge point as it is difficult to establish the conditions for which BAT and BEP are required.

Pollutants may exist in a dissolved, colloidal or suspended form within the aqueous phase (Makepeace et al., 1995; Eriksson, 2002), as well as within sediments and litter (Allison et al., 1998). Some activities such as the use of collected stormwater in households, application of structural best management practices (BMPs) and discharge into receiving waters are hampered by risks related to poor water quality. For example, stormwater pollutants may cause negative effects to aquatic and terrestrial flora and fauna during accumulation in pond sediments (Marsalek et al., 1999; Shinya et al., 2000), discharge to surface waters (Skinner et al., 1999; Christensen et al., 2006) or use in gardens, and these pollutants may also cause adverse effects to exposed humans during activities like recreational fishing and bathing.

It is difficult to conduct comprehensive chemical risk assessments related to stormwater discharges due to the heterogeneity of the stormwater pollutants. Consequently, a list of selected stormwater priority pollutants (SSPPs; Eriksson et al., 2006) was proposed and a minimum data set of 8 water quality parameters identified for assessment and comparison of stormwater treatment efficiency (Ingvertsen et al 2011). Pollutants on the SSPPs-list were selected to reflect a range of pollutant characteristics, i.e., sources, inherent properties and potential sinks in the urban environment, when assessing the efficiencies of stormwater pollution management strategies, while at the same time attempting to limit the number of pollutants to be assessed at a practical level.

OBJECTIVE

The objective here is to evaluate if measured levels observed in stormwater for a short-list of selected pollutants, based on the two lists above, comply with existing surface water quality criteria, thus identifying pollutants that require treatment or upstream source control to meet the corresponding criteria.

APPROACH

This study uses partial input from the Selected Stormwater Priority Pollutants list derived by the Chemical Hazard Identification and Assessment Tool (CHIAT) (Eriksson et al., 2005; Ledin et al., 2006), which aimed to identify target-oriented pollutants of concern. European and international surface quality criteria (QC), EQSs, ELVs and emission standards on urban waters were also collected from literature, databases and the internet. As no specific quality criteria for stormwater were available, data for surface waters were collected instead. QC and EQS were then compared with observed concentrations in stormwater from the literature, hence identifying pollutants in non-compliance.

Stormwater priority pollutant concentration levels

Heavy metals are frequently included in stormwater monitoring programmes and cadmium (Cd), chromium (Cr), copper (Cu), lead (Pb), nickel (Ni) and zinc (Zn) vary several orders of magnitude in studies of different catchments as well as from time to time, see Table 1. Issues related to first flush events and intermittent releases during rain fall events have not been specifically addressed, meaning that these events are included within the ranges in the presented material.

Table 1. Review-based concentration ranges of heavy metals in stormwater (µg/L).

	Makepeace et al., 1995		Eriksson 2002		No. collated samples*
	Min	Max	Min	Max	
Cd	0.05	13730	0.04	2000	1219
Cr	1	2300	<0.05	4200	1006
Cu**	0.06	1410	<0.5	6800	2166
Pb	0.57	26000	<0.5	6400	2486
Ni	1	49000	<0.02	580	1026
Zn**	0.7	22000	<1	50000	2301

*The minimum number of collated samples; an event mean concentration may be calculated as 1 sample if no further information was given by the authors; ** Among the 8 parameters in the minimum dataset (Ingvertsen et al., 2011).

The focus on XOCs such as PAHs (naphthalene (naph), pyrene (pyr) and benzo[a]pyrene (B[a]P)), plasticizers (e.g. diethylhexyl phthalate (DEHP)), pesticides (e.g. diuron (diu) and pentachlorophenol (PCP)) and nonylphenol (NP), a degradation product of formerly used surfactants has increased with the implementation of the WFD but historically few measurements studies have been conducted, Table 2. Ingvertsen et al. (2011) also suggests 3 PAHs; phenanthrene, fluoranthene and benzo[b+k]fluoranthene, however not addressed here.

Table 2. Concentration ranges of XOCs in stormwater (µg/L).

	CAS registry no.	Makepeace et al., 1995		Eriksson 2002		No. collated samples**
		Min	Max	Min	Max	
Naph	91-20-3	0.036	2.3	<0.02	72	799
Pyr	129-00-0	0.045	10	0.0001	120	495
B[a]P	50-32-8	0.025	10	0.00015	300	222
DEHP	117-81-7	7	39	3	44	24
NP*	104-40-5	-	-	0.04	23	31
PCP	87-86-5	1	115	0.044	115	26
Dui	330-54-1	-	-	0.25	238	32

*Including NPEO1-2.

The variability of measured pollutant concentrations, which can be several orders of magnitude, may be explained by several different aspects, including the first flush phenomenon, variation between events at a specific site due to pollution accumulation in dry weather and washout during rain, and variations in background pollution load between different monitoring sites, see e.g. Vezzaro (2011). It is very difficult to predict concentrations at a specific location, and thus, the given concentrations (Tables 1 and 2) can only be seen as an indication of possible ranges of urban stormwater pollution at an unmonitored site. Statistical analyses can only be performed for larger sample sizes and therefore pollutants with adequate amounts of data are included.

Water quality criteria

No legislation, regulation or standards, which specifically targets stormwater discharge concentrations, was found. Hence, surface water QC and EQS, when available, were used in lieu of this, and WHO drinking water guidelines were included for comparison as an example of an internationally-agreed set of quality standards (WHO, 2011) (Table 3). If two or more criteria were found for each individual standard/regulation (e.g. good, acceptable and poor water quality), the best criteria from the point of the recipients were used; good water quality.

Focus was inland surface water quality such as the European annual average (AA) and maximum allowable concentration (MAC), the Danish freshwater EQS and short-term freshwater EQS (Statutory order no. 1022 of 2010), Table 3. The Canadian water quality guideline for the protection of aquatic life focuses on fresh water organisms whereas the US EPA na-

tional recommended water quality criteria (2011) contain acute and chronic freshwater criteria and criteria for human consumption of water and organism for pyrene and B[a]P, Table 3. The WHO drinking water criteria are included for comparative reasons.

Table 3. Surface water criteria and supplemented with drinking water criteria (µg/L)

	EU WFD (2000/60/EC)		DK (SO no. 1022, 2010)		US EPA (2011)		CEPA (2011)	Agenc es de l'eau (2003)	WHO (2011)
	AA-EQS	MAC-EQS	EQS	Short-term EQS	Fresh-water Acute	Fresh-water Chronic	Fresh and marine	“Very good status”	Drinking water
Cd	<0.08 ²⁾	1.5 ²⁾	<0.08 ²⁾	1.5 ²⁾	2.0	0.25	0.015 ⁵⁾	0.01 ²⁾	3
Cr (IV) Cr (III)	-	-	3.4 ¹⁾ 4.9 ¹⁾	17 ¹⁾ 124 ¹⁾	16 570	11 74	1 8.9	0.04 (Cr _{tot}) ²⁾	50 (Cr _{tot})
Cu	-	-	1-12 ¹⁾	2 ¹⁾	4.8 ⁴⁾	3.1 ⁴⁾	2 ⁵⁾	0.017 ²⁾	2000
Pb	7.2 ¹⁾	-	7.2 ¹⁾	-	65	2.5	1 ⁵⁾	0.21 ²⁾	10
Ni	20 ¹⁾	-	20 ¹⁾	-	470	52	48 ⁵⁾	0.25 ²⁾	70
Zn	-	-	3.1-7.8 ¹⁾	8.41)	120	120	30	0.23 ²⁾	-
Naph	2.4	-	2.4	-	-	-	1.1	0.19	-
Pyr	-	-	0.0046	0.023	830 ³⁾	830 ³⁾	0.025	0.024	-
B[a]P	0.05	0.1	0.05	0.1	0.0038 ³⁾	0.0038 ³⁾	0.015	0.00003	0.7
DEH P	1.3	-	1.3	-	1.2	1.2	16	0.03	8
NP	0.3	2.0	0.3	2.0	28	6.6	1	-	-
PCP	0.4	1	0.4	1	19	15	0.5	0.01	9
Diu	0.2	1.8	0.2	1.8	-	-	-	-	-

¹⁾ Filtered 0.45 µm, and ²⁾ depending on water hardness classes (here the lowest). ³⁾ Human Health for the consumption of water and organism, ⁴⁾ saltwater chronic/acute ⁵⁾ 40 mg/L CaCO₃ (eq. EU lowest hardness class).

A detailed discussion of the quality criteria for surface water in comparison with observed concentrations is provided below.

DISCUSSION

Several large monitoring series are available for the metals (Cd, Cr, Cu, Pb, Ni and Zn). Thus, the concentration ranges shown in Table 1 represent over 1000 samples for each metal. Similarly, as shown in Table 3, five or six surface water QCs were available for Cd, Cu, Pb, Ni and Zn when including the WHO criteria.

Although the EQS and QC in most cases have the same focus (surface water), there is variation between the different evaluated standards/regulations. For example great internal variation in several orders of magnitude can be seen for chromium (0.04 total $\mu\text{g/L}$ and 570+16 for Cr(III) and Cr(VI)) and nickel (0.25-470 $\mu\text{g/L}$), where these extreme values are observed for the French river water quality standards and the US EPA acute freshwater QC, respectively (Table 3).

A major short-coming in the literature is the frequent lack of documentation of dissolved, particulate and total concentrations. In parallel, the EU EQS for the metals are explicitly mentioned to be dissolved ($<0.45 \mu\text{m}$) whereas the EQSs for XOCs are the total concentration (2008/105/EC).

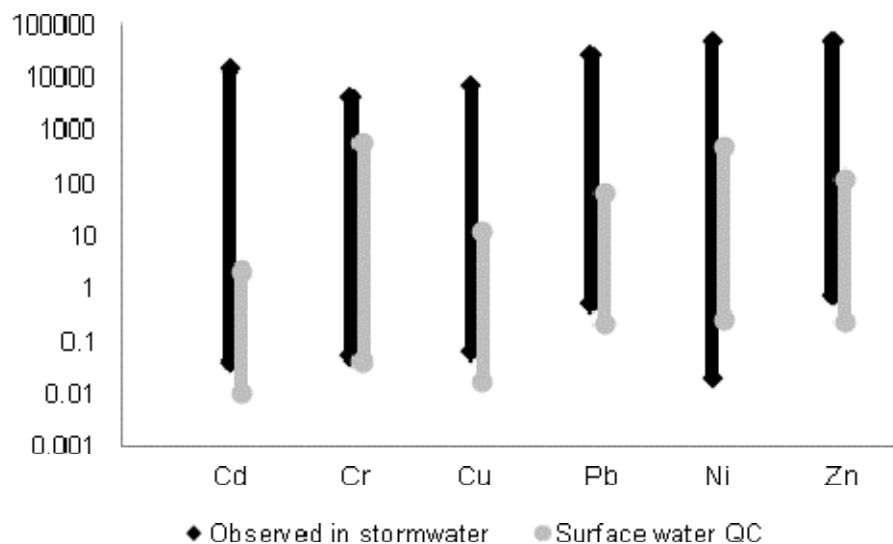


Figure 1. Min and max ranges in stormwater concentration and corresponding QC for heavy metals.

As shown in Figure 1, the concentration intervals for all heavy metals in stormwater overlap and exceed the QC intervals. All maximum heavy metal concentrations exceed even the highest suggested QC. For Cd, Cr, Cu, Pb and Zn, the lowest concentrations measured in stormwater exceed the lowest QC. The results indicate that it is necessary to treat stormwater for these heavy metals in order to meet the quality criteria, or to define an appropriate dilution zone where the QCs do not need to be met. But some of the seen variation may be due to differences in the catchment characteristics, and in some catchment may stormwater treatment be excessive. There is a challenge in that before monitoring studies are conducted, nothing is known about the generic pollution levels. Here quantification methods such as mass balances by source identification, sampling and modelling may be relevant. For Ni the lowest concentrations measured in stormwater fulfil the quality criteria, whereas the highest stormwater concentrations vastly exceed all of them.

Despite the fact that XOCs in urban stormwater historically have been studied in much less detail than metals, some of data are available for PAHs (200 to 800 samples as shown in Table 2). For the other XOCs, the material is very sparse.

When two or more QCs were available, the same comparison exercise was carried out for the XOCs as for the metals (Figure 2). In Figure 2, it should be noted that all measurements of B[a]P exceed the lowest quality criteria, and that treatment of stormwater with respect to B[a]P is therefore required in the concerned catchments. For naphthalene, the measured concentrations meet the quality criteria in the low range, whereas even the highest QCs are exceeded by the higher naphthalene concentrations. The same picture is seen for pyrene. The concentration range of pyrene in stormwater was 0.0001-120 µg/L based on 495 individual measurements (Table 3). The surface water QC however only range narrowly from 0.0046 to 0.025 µg/L, in contrast to that all these measurements meet the highest quality criterion for pyrene of 830 µg/L, based on human health for consumption of freshwater and organisms living in the freshwater. This highlights the importance to know that the QCs are aimed to protect.

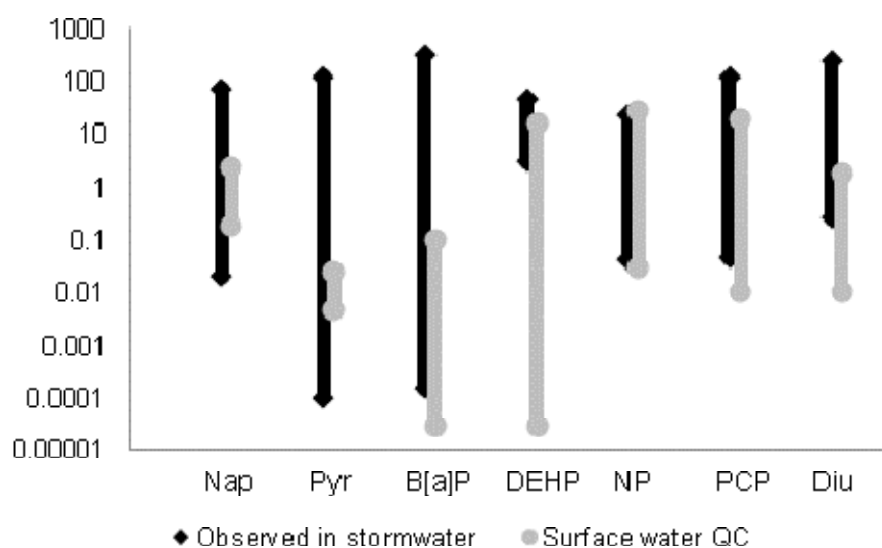


Figure 2. Min and max ranges in stormwater concentration and corresponding QC for XOCs.

In Figure 2, it can be seen that DEHP cannot fulfil the lowest QC and the highest concentration exceeds the highest QC. Looking more into the detailed QC for DEHP in Table 2, it is seen that two QC distinguish themselves from the other ones, i.e. the Canadian and the WHO guideline values. These two values exceed the other ones with at least a factor two. If these two values are excluded, all stormwater measurements exceed the QC with at least a factor 2 and in many cases up to a factor 40. This implies that stormwater runoff may require treatment for DEHP removal in almost all cases. The observed concentrations for NP and short-chain nonylphenol ethoxylates detected in stormwater runoff is relatively narrow (0.04-

23 µg/L), in part due to a small sample size (N = 31) (Table 2). No QCs were found in this study for the nonylphenol ethoxylates. The US EPA has a surface water QC for NP of 6.6 µg/L as a four-day average concentration, while the European AA-EQS is 0.3 µg/L and MAC-EQS is 2.0 µg/L in both inland and other surface waters (European Commission, 2008).

The observed concentration range for PCP in stormwater was 0.04-115 µg/L. The lowest measured concentrations were in the same order of magnitude as the QC (<0.01 µg/L), whereas the highest noted concentration greatly exceeded the quality criteria (Figure 2). However, the six QC for PCP ranged from 0.01 to 19 µg/L, revealing a difference of 1900 times (Table 3). For diuron only the EU WFD (2000/60/EC) and the corresponding Danish statutory (SO no. 1022 of 2010) order were retrieved, hence, the QC may not reflect the total range in legislation.

The ranges between the lowest and the highest QC for the individual substances in Table 3 can partly be explained by different objectives set for establishing the criteria. Drinking water quality criteria (WHO, 2011) are based on human toxicity, whereas effect concentrations for acute aquatic toxicity and long-term chronic effects, such as endocrine disrupting effects; have been used to set the surface water QC. Additionally, discharge limits can focus on either direct emission, water quality after some initial dilution or concentrations in the aquatic environment (i.e., environmental quality standards, 2008/105/EC). Thus, it is important to be aware of the specific objective with the QC when comparing to measured concentrations or when applying it to water types for which it is not originally intended.

Substitution is a potential alternative to increased treatment of stormwater discharges. However, it can also be difficult and costly to identify alternative substances with similar but non-hazardous properties. Furthermore, unintended or unavoidable by-products such as PAHs, oxygenated PAHs and nitro-PAH from incomplete combustion are particularly difficult to phase-out, and the cost of removal drastically increases when the level of emission decreases to zero. Comparable difficulties will also arise in relation to managing pollutants with diffuse sources such as traffic pollutants. To tackle diffuse sources through substitution measures alone, even if technically feasible, would require substitution of metals in such a diversity of applications that it is unlikely that this approach alone would be economically sustainable. Nevertheless, targeting specific pollutants within applications known to have a significant contribution (i.e., substitution of lead in wheel weights and copper in car brakes, see for example Sörme and Lagerkvist (2002) can make a positive contribution to an overall pollutant reduction strategy. An integrated pollution reduction strategy would require measures such as minimising release from specific products, the use of legislative instruments and voluntary use reduction programmes, which are promoted through national or local education campaigns. Furthermore, a selection of other pesticides may be highly relevant for stormwater managers. For example, rat poisons are used to guard against and combat rats which may generate substantial material damage and present a human health hazard, but inevitably will find its way into stormwater runoff, however not included in this study.

Though this short-list is mere an excerpt of the total spectrum of pollutants present in stormwater it contains representatives of many urban sources are included; combustion by-

products, pesticide, plasticizer, detergent and tear-and-wear releases from brakes etc. It is here argued that care need to be taken into characterizing the catchment in order to identify the appropriate BMPs, BATs and BEPs, and that the treatment efficiency of these need to be monitored and assessed.

CONCLUSIONS

- There is a lack of stormwater emission limit values.
- Stormwater pollution is often in noncompliance with surface water quality criteria.
- Stormwater treatment is often needed before discharge into receiving waters.
- Research into quantification of pollutant concentrations and loads for individual catchments is vital for the assessment of the treatment needs.
- Further insight into the dissolved, colloidal, and particulate matter is important when deciding upon BAT and BEP.

REFERENCES

- Allison, R. A., Chiew, F. H. S., McMahon, T. A. (1998) Nutrient contribution of leaf litter in urban stormwater Journal of Environmental Management, 54 (4): 269-272.
- Arnbjerg-Nielsen, K. (2011): Past, present and future design of urban drainage systems with focus on Danish experiences. Water Science & Technology, 63(3): 527-535.
- Danish Statutory Order 1022 of 2010. Bekendtgørelse om miljøkvalitetskrav for vandområder og krav til udledning af forurenende stoffer til vandløb, søer eller havet. BEK nr 1022 af 25/08/2010, <https://www.retsinformation.dk/Forms/R0710.aspx?id=132956>
- Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life (fresh water, marine) (2011) <http://st-ts.ccme.ca/> Visited 2011-10-09
- Christensen, A. M., Nakajima, F., Baun, A. (2006) Toxicity of water and sediment in a small urban river (Store Vejleå, Denmark) Environmental Pollution, 144 (2): 621-625
- Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy, amending and subsequently repealing Council Directives 82/176/EEC, 83/513/EEC, 84/156/EEC, 84/491/EEC, 86/280/EEC and amending Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council OJ L 348, 24.12.2008, p. 84–97
- Eriksson E (2002) Potential and problems related to reuse of water in households. Ph.D. Thesis, Technical University of Denmark. ISBN 87-89220-69-2.
<http://orbit.dtu.dk/getResource?recordId=43498&objectId=1&versionId=1>
- Eriksson, E., Baun, A., Mikkelsen, P. S., Ledin, A. (2005) Chemical hazard identification and assessment tool for evaluation of stormwater priority pollutants. Water Science and Technology, 51(2): 47-55.

- Eriksson, E., Baun, A., Scholes, L., Ledin, A., Ahlman, S., Revitt, M., Noutsopoulos, C., Mikkelsen, P. S. (2007) Selected stormwater priority pollutants: a European perspective. *Science of the Total Environment*, 383: 41-51.
- Eriksson, E., Baun, A., Mikkelsen, P.S., Ledin, A. (2007) Risk assessment of xenobiotics in stormwater discharged to Harrestrup Å, Denmark. *Desalination*, 215: 187-197.
- Agences de l'eau et MEDD (2003) SYSTEME D'EVALUATION DE LA QUALITE DE L'EAU DES COURS D'EAU GRILLES D'EVALUATION SEQ-EAU (VERSION 2) <http://rhin-meuse.eaufrance.fr/IMG/pdf/grilles-seq-eau-v2.pdf>
- Göbel, P., Coldewey, W.G., Dierkes, C. (2007) Storm water runoff concentration matrix for urban areas. *Journal of Contaminant Hydrology* 91 (1-2): 26-42.
- Ingvertsen, S. T., Jensen, M. B., Magid, J. (2011) A Minimum Data Set of Water Quality Parameters to Assess and Compare Treatment Efficiency of Stormwater Facilities. *Journal of Environmental Quality*, 40 (5): 1488-1502.
- Ledin, A., Eriksson, E., Baun, A., Aabling, T., Mikkelsen, P. S. (2005) CHIAT - Chemical hazard identification and assessment tool : En metodik för utvärdering av kemiska risker i samband med hantering av dag- och avloppsvatten. - Svenskt Vatten AB, VA-Forsk rapport ; 2005-09.
- Makepeace, D. K., Smith, D. W., Stanley, S. J. (1995) Urban stormwater quality: Summary of contaminant data. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 25 (2): 93-139.
- Marsalek, J., Rochfort, Q., Brownlee, B., Mayer, T., Servos, M. (1999) An exploratory study of urban runoff toxicity. *Water Science and Technology*, 39 (12): 33-39.
- Shinya, M., Tsuchinaga, T. Kitano, M., Yamada, Y. Ishikawa, M. (2000) Characterization of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban highway runoff. *Water Science and Technology*, 42 (7-8): 201-208.
- Skinner, L., de Peyster, A., Schiff, K. (1999) Developmental Effects of Urban Storm Water in Medaka (*Oryzias latipes*) and Inland Silverside (*Menidia beryllina*). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 37 (2): 227-235.
- Sörme, L., Lagerkvist, R. (2002) Sources of heavy metals in urban wastewater in Stockholm The Science of the Total Environment, 298 (1-3): 131-145.
- US EPA (2011) National Recommended Water Quality Criteria <http://water.epa.gov/scitech/swguidance/standards/current/index.cfm#priority>, accessed 2011-09-21.
- Vezzaro, L (2011) Source-Flux-Fate Modelling of Priority Pollutants in Stormwater Systems, PhD dissertation, Technical University of Denmark. E-ISBN: 978-87-92654-26-7. Avail-

able via <http://orbit.dtu.dk/getResource?recordId=275490&objectId=2&versionId=1>
(2011-11-07)

World Health Organization (2011) Guidelines for Drinking-water Quality 4th edition ISBN 978
92 4 154815 1 http://whqlibdoc.who.int/publications/2011/9789241548151_eng.pdf

BETYDNINGEN AF GRUNDVAND-OVERFLADEVANDS- INTERAKTION FOR VANDKVALITETEN I ET VANDLØB BELIGGENDE NEDSTRØMS FOR RISBY LOSSEPLADS

Ph.d.-studerende Nanna Isbak Thomsen¹
Ph.d.-studerende Nemanja Milosevic¹
Civilingeniør Monika Balicki²
Ph.d.-studerende Daan Herckenrath¹
Seniorforsker René K Juhler³
Professor Hans-Jørgen Albrechtsen¹
Professor Poul L. Bjerg¹

¹DTU Miljø, Danmarks Tekniske Universitet

²Nu hos DHI, Brisbane Australien

³De Nationale Geologiske Undersøgelser for Danmark og Grønland GEUS

ATV JORD OG GRUNDVAND

Vandkvalitet i grundvand/overfladevand
- hvordan griber vi det an?

Møde 29. november 2011

RESUME

I dette projekt er det undersøgt, hvordan Risby Losseplads påvirker grundvand og overfladevand. Risby losseplads ligger i morænelersaflejringer hvilket gør forureningsspredningen meget kompleks. Der er estimeret en flux fra lossepladsen i størrelsesordenen 10 ton klorid om året og 0,3 pct. af dette ender i Risby Å. Når vandføringen i Risby Å er lav, er der en tydelig påvirkning af vandkvaliteten i åen fra lossepladsen. Grundvand-overfladevandsinteraktion kan forklare 11-97 pct. af kloridpåvirkningen. Forklaringsgraden er lavere (1 pct.) for de miljøfremmede organiske stoffer. Der skal derfor fokus på andre transportveje til åen, (f.eks. overfladevandsafløb), hvis påvirkningen fra lossepladsen skal kunne forklares.

INDLEDNING

Lossepladser udgør 17 pct. af de forurenede grunde i Danmark (V2 niveau, MST, 2011). Det er undersøgt grundigt, hvordan lossepladser påvirker grundvand, men der er en utilstrækkelig forståelse af lossepladsers påvirkningen på overfladevand (Bjerg et al., 2011; Milosevic et al., 2011; Thomsen et al., 2011). Da lossepladser ofte er anlagt i nærheden af vandløb eller vådområder, er dette problematisk.

Lossepladssperkolat kan forårsage en række problemer for overfladevand: (1) Ammoniak kan være toksisk og kan forårsage eutrofiering (Camargo og Alonso, 2006); (2) Tilførsel af opløst organisk stof kan medføre iltmangel (Diaz, 2001); (3) Jern(II) er letoptageligt og giftigt for den akvatiske fauna; (4) Desuden kan jern(II), hvis det oxideres til Jern(III) akkumulere på gællerne af fisk (Teien et al., 2008); (5) Uorganiske sporstoffer (Lisk, 1991) og (6) miljøfremmede organiske forbindelser (Baun et al., 2004) kan være toksiske for akvatiske miljøer. Hovedproblemerne for et grundvandsmiljø er sandsynligvis ammonium og miljøfremmede organiske forbindelser (Christensen et al., 2000).

Der findes flere metoder til at undersøge lossepladsers påvirkningen af vandressourcer (Ejlskov et al., 1998). En af de metoder, som benyttes med succes, er fluxberegninger (Tuxen et al., 2003). Disse kan bl.a. laves på baggrund af borer i nedstrøms beliggende transekter. Dette er blevet afprøvet i sandmagasiner, hvor grundvandets flowretning er kendt, men der er ikke lavet undersøgelser i moræneler, hvor de hydrogeologiske forhold er mere komplekse (Gerber et al., 2001). Metoden er desuden kun blevet brugt i situationer hvor forureningsfluxen kan forventes kun at påvirke én ressource dvs. enten grundvand eller overfladevand (Douglass og Borden, 1992; Tuxen et al., 2003; Yusof et al., 2009). Hvis både grundvand og overfladevand kan påvirkes samtidig, vil det være nødvendigt at arbejde på forskellige skalaer og at kombinere fluxestimerer med koncentrationsmålinger for at opnå en tilfredsstillende forståelse af systemet.

FORMÅL

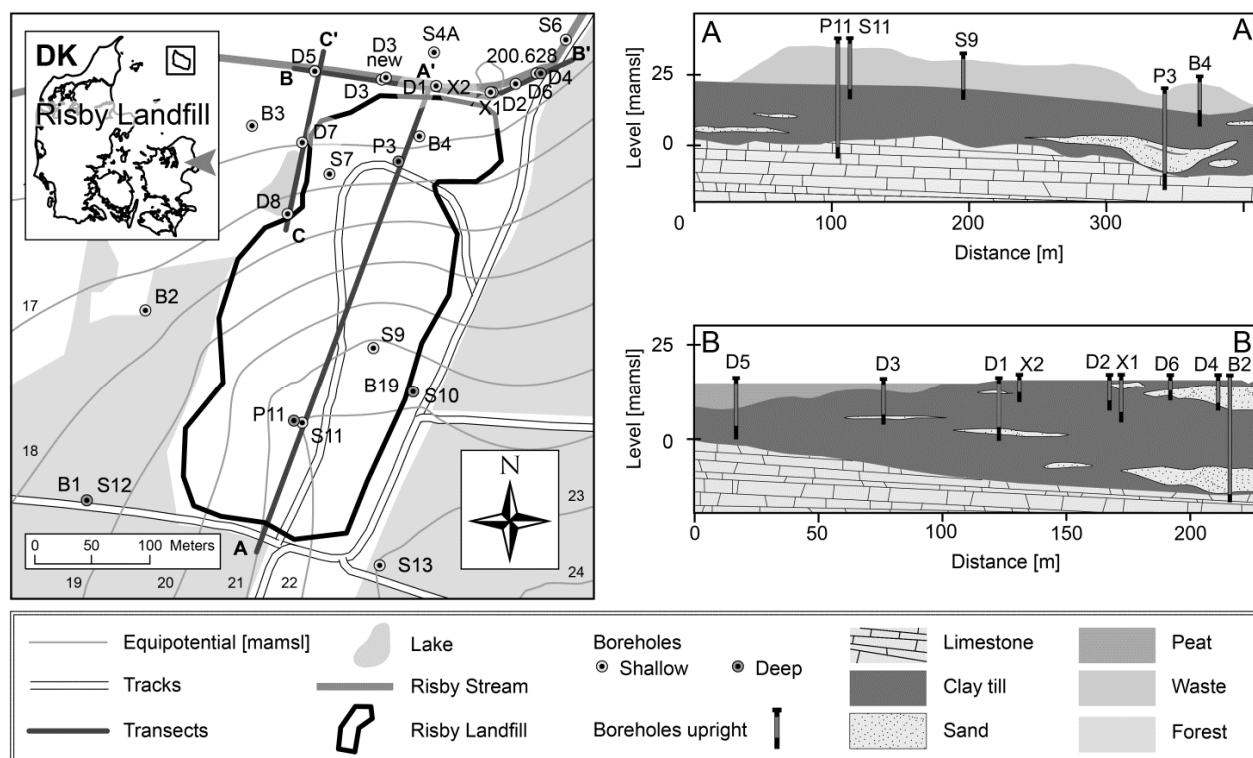
Formålet med dette projekt var at udvikle metoder til at kvantificere påvirkning fra en losseplads på de omkringliggende vandressourcer. Der er udviklet to metoder med hver sit fokus. (1) En massebalance metode som på lokalitetsskala estimerer påvirkningen fra hovedkomponenter i lossepladssperkolat på vandressourcer. (2)

En metode, som kombinerer fluxestimerer med koncentrationsmålinger i overfladevand over tid og sted og giver en vurdering af påvirkningen på overfladevandet.

LOKALITET

Disse metoder er udviklet på ”Risby Losseplads beliggende på Sjælland, nordvest for Albertslund. Risby Å ligger nord for lossepladsen, mod syd og øst er lossepladsen omgivet af skov, og mod nord og vest er der marker og vådområder, Figur 1. Lossepladsens areal er 55-65.000 m² og volumenet er 5-600.000 m³. Affaldet blev deponeret direkte på overfladen og i den nordlige ende er der muligvis blevet gravet tørv eller grus ned til 5 m.” (Thomsen et al., 2011).

”Risby Losseplads var i drift fra 1959-1981 og er en gammel losseplads uden perkolatopsamlingssystem eller membran. Der blev primært deponeret husholdningsaffald, men det er også rapporter om slagger, flyveaske, slam, haveaffald, storskrald, industriaffald og bygningsaffald. Derudover er der muligvis deponeret kemikalieaffald” (Thomsen et al., 2011).



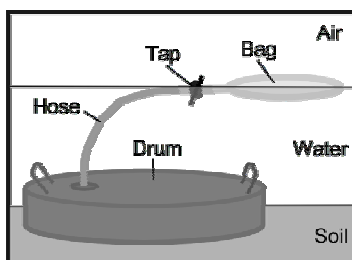
Figur 1 TV øverst: Danmarkskort med beliggenheden af Risby Losseplads. TV nederst: Risby Losseplads med borer og potentialet i det sekundære grundvand. TH øverst: Tværsnit syd-nord gennem Risby Losseplads. TH nederst: Tværsnit vest-øst nord for Risby Losseplads langs med Risby Å (figur fra Milosevic et al., 2011).

METODER

Konceptet i massebalancemetoden er, at der opsættes en massebalance for systemet under lossepladsen – en boxmodel (Thomsen et al., 2011). Systemgrænserne for siderne udgøres af geologiske tværsnit, bunden udgøres af toppen af kalken og det hydrauliske potentiale i det sekundære grundvand udgør toppen af massebalancen. Der kan så beregnes en masseflux gennem alle systemgrænserne, som samles til en massebalance.

Kombinationsmetoden består af detaljerede målinger af både uorganiske stoffer, organiske stoffer og makroioner i perkolatet under den nordlige del af lossepladsen og i Risby Å (figur 1) (Milosevic et al. (2011)). Fokusområdet er udvalgt på baggrund af en historisk gennemgang af lossepladsen og en gradvis nedskalering af undersøgelserne fra lossepladsskala til lokalskala tæt ved åen. Målingerne i åen er foretaget langs med lossepladsen og under forskellige strømningsforhold. De målte observationer sammenlignes med beregninger af forureningsfluxen fra grundvandet og i åvandet. Derved estimeres forureningsgraden i åen, og det kan identificeres, hvor forureningen kommer fra.

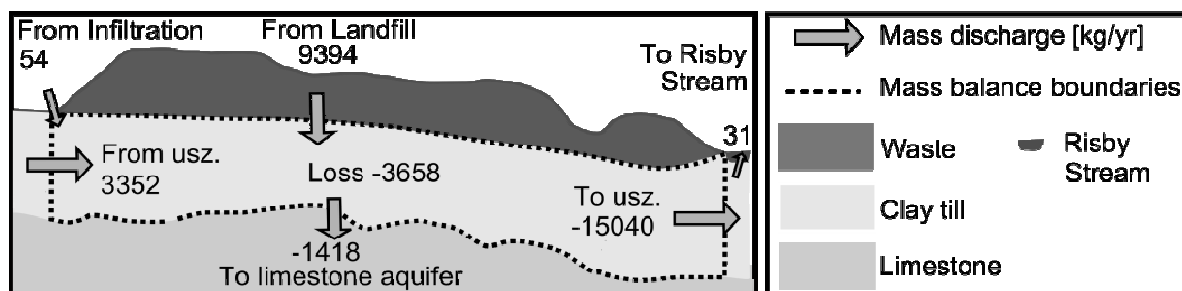
Prøvetagningen af boringer og fluxkamre er beskrevet i detaljer i Balicki og Christensen (2010) og Thomsen et al. (2011). Et fluxkammer består af en overskåren tønde som placeres i bunden af åen (figur 2). På toppen af tønden fastgøres en slange, som når til vandoverfladen. I vandoverfladen forbindes slangen med en pose, som benyttes til at opsamle det grundvand som strømmer ind i fluxkammeret.



Figur 2 Setup og design af fluxkamre

RESULTATER OG DISKUSSION

Risby Losseplads bidrager med ca. 10 ton klorid (Cl^-) om året til det underliggende system (Figur 3). Det er ca. 3 gange mere end fluxen i det sekundære grundvand (Data fra efterår 2009, Thomsen et al. 2011). Fluxen ud af systemet er større end fluxen ind. Dette kan skyldes, at prøverne ikke repræsenterer de koncentrationer, som reelt findes i perkolatet, beregningsusikkerheder eller, at systemet ikke er i ligevægt. Den sidste mulighed understøttes af historiske data (Thomsen et al. 2011), som viser, at der tidligere var højere koncentrationer i perkolatet. Den mest sandsynlige forklaring er derfor, at fluxene ud er højere end fluxene ind i systemet i dag.

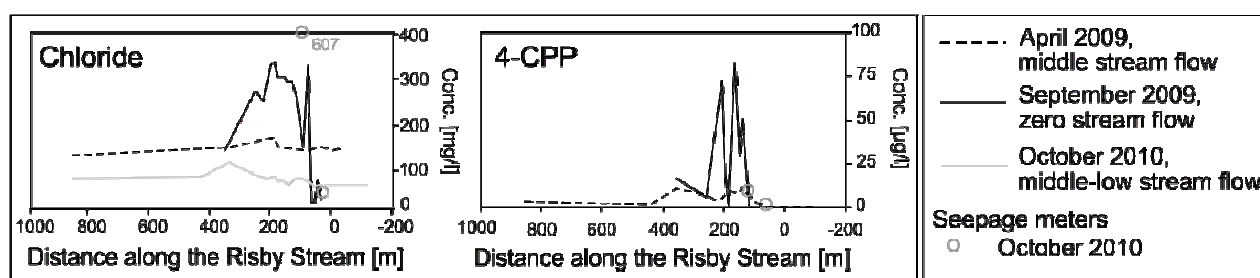


Figur 3 Massebalance for klorid for Risby Losseplads. Usz. Upper saturated zone, dvs. sekundært grundvand.

Fluxen af klorid til Risby Å var 31 kg/år hvilket udgør ca. 0,3 procent af fluxen fra lossepladsen. Det er altså en relativt lille del af den klorid, der forlader Risby losseplads, som ender i Risby Å (Thomsen et al. 2011).

Undersøgelserne af lossepladsforurenet grundvand tæt ved åen viser en meget stor variation over korte afstande, især for ammonium og de miljøfremmede organiske stoffer. Det skyldes sandsynligvis en meget heterogen kilde kombineret med et kompliceret strømningsmønster i moræneleren. Desuden er det tydelige tegn på nedbrydning/omdannelse af f. eks. chlorerede opløsningsmidler og phenoxysyrer. Disse processer undersøges i øjeblikket nærmere, da de er vigtige for at vurdere lossepladsens påvirkning af vandløbet.

De kemiske forhold i Risby Å afhænger stærkt af vandstanden (Figur 4). I september 2009, hvor der var meget ringe flow og lille fortynding i åen, blev der observeret meget høje koncentrationer specifikke steder i åen. Dette indikerer zoner langs åen med øget grundvands-påvirkning.



Figur 4 De kemiske forhold i Risby Å under forskellige vandføringer. 0 m. opstrøms for lossepladsen. 100 m. er i zonen med grundvand-overfladevands-interaktion (mellem D1 og D2 Figur 1). Figuren er modificeret fra Milosevic et al. (2011).

Massebalancen for Risby Å viser, at 11 pct. af kloridkoncentrationen i åen kunne forklares af grundvand-overfladevands-interaktion i zonen omkring D1 og D2 (figur 1). Opstrøms for lossepladsen var forklaringsgraden 97 pct. For 4-CPP kunne grundvands- overfladevands-interaktion max. forklare 1 pct. af påvirkningen på Risby Å. Underskuddet på massebalancen i området ved D1 og D2 kan skyldes fejl i målingerne af de kemiske koncentrationer, en underestimering af grundvandsindsivningen eller at den kemiske påvirkning ikke sker via grundvands-overfladevands-interaktion. Det sidste er sandsynligt, da der observeret indsigning til åen via dennes brinker.

Under antagelse af at massebalancen for Risby Å er acceptabel, skal der således fokus på andre transportruter fra Risby Lossepladsen til Risby Å end grundvands-overfladevands-interaktion, hvis vi ønsker at øge forklaringsgraden for lossepladsens påvirkning af åen. Andre transportruter kunne f. eks. være overfladevandsafstrømning og dræn. Overfladevands-afstrømning er specielt interessant i dette tilfælde på grund af de relativt stejle sider på Risby Losseplads og den korte afstand fra lossepladsen til åen.

KONKLUSION OG PERSPEKTIVERING

På baggrund af undersøgelserne på Risby Losseplads er det klart, at der skal benyttes flere forskellige metoder og skalaer for at få det fulde overblik over systemet. Massebalancen viste, at lossepladsen bidrager med 10 ton klorid om året. Det er ca. 3 gange så meget som baggrundsfluxen i systemet. Af dette ender 0,3 pct. i Risby Å. I perioder med lille vandføring påvirker lossepladsen vandkvaliteten i Risby Å. Denne påvirkning kan til dels forklares med grundvand-overfladevands-interaktion. Hvis en bedre forklaringsgrad ønskes, skal der øget fokus på andre transportruter.

LITTERATUR

- Balicki, M. and Christensen, M., 2010. Hydrological characterization and numerical modelling of groundwater-surface water interaction at Risby Landfill. MSc.: Thesis/Dissertation, Department of Environmental Engineering, Technical University of Denmark.
- Baun, A., Ledin, A., Reitzel, L. A., Bjerg, P. L., and Christensen, T. H., 2004. Xenobiotic organic compounds in leachates from ten Danish MSW landfills - chemical analysis and toxicity tests. *Water Research*. 38 (18), 3845-3858.
- Bjerg, P. L., Tuxen, N., Reitzel, L. A., Albrechtsen, H. J., and Kjeldsen, P., 2011. Natural Attenuation Processes in Landfill Leachate Plumes at Three Danish Sites. *Ground Water*. 49 (5), 688-705.
- Camargo, J. A. and Alonso, A., 2006. Ecological and toxicological effects of inorganic nitrogen pollution in aquatic ecosystems: A global assessment. *Environment International*. 32 (6), 831-849.
- Christensen, T. H., Bjerg, P. L., and Kjeldsen, P., 2000. Natural Attenuation: A Feasible Approach to Remediation of Ground Water Pollution at Landfills? *Ground Water Monitoring & Remediation*. 20 (1), 69-77.

- Diaz, R. J., 2001. Overview of hypoxia around the world. *Journal of Environmental Quality*. 30 (2), 275-281.
- Douglass, J. L. and Borden, R. C., 1992. The Impact of a Piedmont Sanitary Landfill on Surface and Ground Water Quality. Water Resources Research Institute of The University of North Carolina.
- Ejlskov, P., Bjerg, P. L., and Kjeldsen, P., 1998. Grundvandsundersøgelser ved fyld og lossepladser. Amternes Vidnescenter for jordforurening. Teknik og Administration, Nr. 3 1998. pp. 1-123.
- Gerber, R. E., Boyce, J. I., and Howard, K. W. F., 2001. Evaluation of heterogeneity and field-scale groundwater flow regime in a leaky till aquitard. *Hydrogeology Journal*. 9 (1), 60-78.
- Lisk, D. J., 1991. Environmental effects of landfills. *The Science of The Total Environment*. 100, 415-468.
- Milosevic, N., Thomsen, N. I., Juhler, R. K., Albrechtsen, H. J., and Bjerg, P. L., 2011. Identification of discharge zones and quantification of contaminant mass discharge into a local stream from a landfill in a heterogeneous clay till stteing (Submitted manuscript).
- MST, 2011. Redegørelse om Jordforurening 2009. Miljøministeriet - Miljøstyrelsen, Danmark.
- Teien, H. C., Garmo, O. A., Atland, A., and Salbu, B., 2008. Transformation of iron species in mixing zones and accumulation on fish gills. *Environmental Science & Technology*. 42 (5), 1780-1786.
- Thomsen, N. I., Milosevic, N., Balicki, M., Christensen, M., Bauer-Gottwein, P. and Bjerg, P. L., 2011. Kvantificering af forureningsfluxe fra en gammel losseplads til omkringliggende vandressourcer. Vintermøde om Jord- og Grundvandsforurening, Bind II , pages: 161-173 pages: 307, ATV Jord og Grundvand.
- Tuxen, N., Ejlskov, P., Albrechtsen, H. J., Reitzel, L. A., Pedersen, J. K., and Bjerg, P. L., 2003. Application of natural attenuation to ground water contaminated by phenoxy acid herbicides at an old landfill in Sjoelund, Denmark. *Ground Water Monitoring and Remediation*. 23 (4), 48-58.
- Yusof, N., Haraguchi, A., Hassan, M. A., Othman, M. R., Wakisaka, M., and Shirai, Y., 2009. Measuring organic carbon, nutrients and heavy metals in rivers receiving leachate from controlled and uncontrolled municipal solid waste (MSW) landfills. *Waste Management*. 29 (10), 2666-2680.

AQUAREHAB – GEOKEMISK OG HYDROLOGISK KARAKTERISERING AF TO GENOPRETTEDE VÅDOMRÅDER VED ODENSE Å

Seniorforsker Anders R. Johnsen¹
Ph.d.-stud. Jannick K. Jensen²
Lektor Peter K. Engesgaard²
Seniorforsker Bertel Nilsson³
Seniorforsker Jens Aamand¹

¹GEUS, Geokemisk Afdeling

²Københavns Universitet Institut for Geografi og Geologi

³GEUS, Hydrologisk Afdeling

ATV JORD OG GRUNDVAND

Vandkvalitet i grundvand/overfladevand
- hvordan griber vi det an?

Møde 29. november 2011

RESUME

I AQUAREHAB har vi undersøgt samspillet mellem redoxforhold, hydrologi og pesticid mineralisering i to retablerede vådområder i Odense Ådal. På begge lokaliteter hindrede et tørvelag opblanding af grundvand og overfladevand i ådalen, hvorimod grundvandet kunne vælde op i åen gennem åens bund. Det ene sted var redoxforholdene i grundvandet ensartede, mens de det andet sted var meget heterogene. Vi har påvist mineralisering af pesticider både i grundvandssedimenter og overfladesedimenter med ilt som elektronacceptor. Overraskende har vi også påvist pesticidmineralisering med nitrat eller oxideret jern som elektroacceptorer.

BAGGRUND

Aquarehab er et EU FP7 projekt som skal udvikle innovative rehabiliteringsstrategier for samspillet mellem jord, grundvand og overfladevand. Teknologierne skal kunne håndtere vandsystemer, hvor vandkvaliteten vurderes som ringe eller meget ringe på grund af almindeligt forekommende forureninger som for eksempel nitrat, pesticider, klorerede opløsningsmidler, aromater og blandingsforureninger. Aquarehab består af 19 europæiske partnere, der spænder bredt fra grundvandsmodellering til måling af den økologiske vandkvalitet og fra installering af reaktive barrierer til optimering af mikroorganismer. På GEUS og KU arbejder vi med diffus forurening af Odense Å med nitrat og pesticider fra landbruget. På to strækninger af Odense Å, hvor bundniveauet er blevet hævet, således at ådalen oversvømmes i en stor del af vinterhalvåret, undersøger vi geologien, hydrologien og nedbrydningen af pesticider og nitrat. Testområderne tilføres nitrat og pesticider på to forskellige måder, enten fra de tilstødende marker via grundvandet eller fra åen via oversvømmelser.

FORMÅL

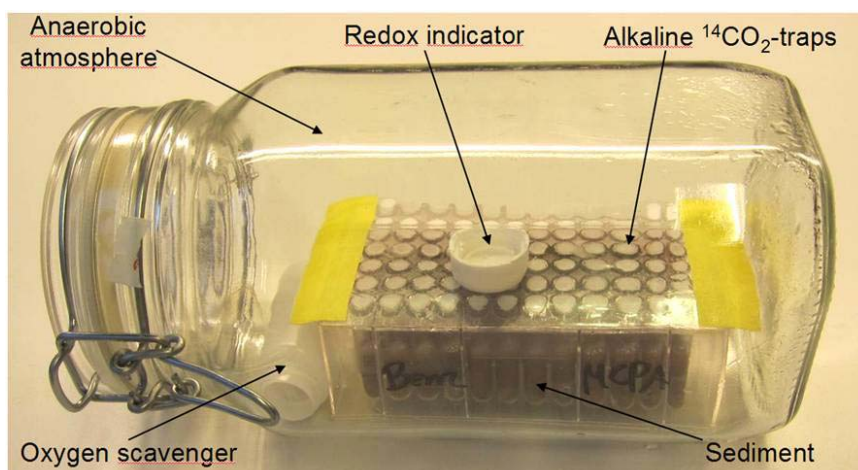
Det overordnede formål er at forstå og kvantificere samspillet mellem hydrologi, stoftransport redoxzonering og fjernelse af pesticider i to tidvis oversvømmede, retablerede strækninger af Odense Ådal. Vi har arbejdet med 3 scenarier: i) Pesticidnedbrydning i løbet af grundvandets vej fra markerne til åen. ii) Pesticidnedbrydning i ådalens overfladesediment svarende til en oversvømmelsessituation, hvor vand flyder ind over ådalen og derefter ud i åen igen. iii) Muligheden for en 'vaskemaskineeffekt', hvor åvandet i den oversvømmede dal trænger gennem tørvelaget ned i grundvandet og derfra igen ud i åen.

METODE

På feltlokaliteten Brynemade blev området genoprettet i 2003, og lokaliteten havde et nogenlunde naturligt udseende ved projektets start. Ådalen er bred på denne strækning og bunden af ådalen er forholdsvis flad. Længs ådalen findes her en smal juletræsplantage og bagved konventionelt drevne marker. Den anden feltlokalitet er Skallebanke, som blev genoprettet i slutningen af 2009 umiddelbart før projektets start. Ådalen er smal på dette sted, og faldet fra de konventionelt drevne marker ned mod åen er betydeligt. Geologien blev karakteriseret med håndboringer og overfladengeofysik (multielektrode profilering). På hver lokalitet installerede vi tre piezometertransekter med filtre i sandmagasinet (Skallebanke 50 stk., Brynemade 51 stk.) i dybder fra 1,5-8 meter. Hydraulisk trykhøjde i piezometrene er løbende blevet pejlet og sammen med slug-tests brugt til hydrologiske simuleringer.

To gange, forår og efterår, karakteriserede vi vandkemi og redoxparametre for de filtre der gav tilstrækkeligt vand til pålidelige målinger. Ilt, temperatur og pH målte vi med elektroder i felten. Nitrat, nitrit, sulfat, klorid, ammonium, opløst jern og opløst mangan blev bestemt i laboratoriet.

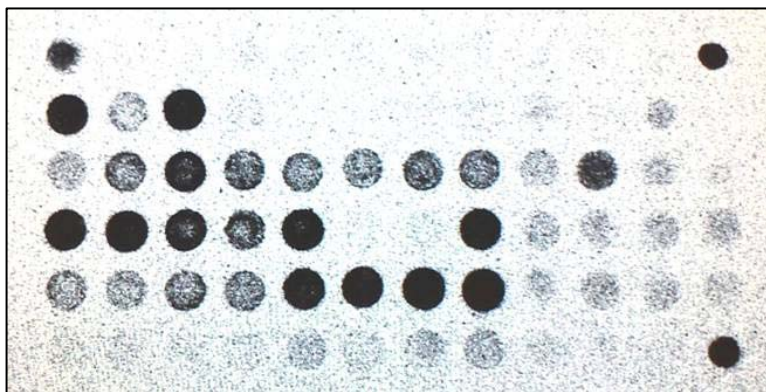
På hver lokalitet har vi desuden udtaget to intakte jordkerner (4 - 6 meter) samt overfladeprøver for at kunne teste potentialet for nedbrydning af udvalgte pesticider med ilt, nitrat og oxideret jern (ferrihydrit) som elektron acceptorer. Potentialet for pesticidnedbrydning blev anslået ved at tilsætte ^{14}C -mærkede modelstoffer og følge deres mineralisering, dvs. udviklingen af ^{14}C -mærket CO_2 , over tid. På grund af et højt antal jordprøver i kombination med tre redoxregimer, flere pesticider og 4-6 replikater per kombination, viste det sig nødvendigt at udvikle en ny metode til at bestemme mineraliseringen. I den ny metode testes nedbrydningen i 0,5-g prøver i 96-brønds mikrotiterbakker (Figur 1). Vi udtog delprøver fra jordsøjlerne under anaerobe forhold i en handskeboks. De anaerobe delprøver blev overført til mikrotiterbakkerne, hvorefter ^{14}C -pesticider og nitrat eller ferrihydrit blev tilsat. Mikrotiterbakkerne blev forseglet med sealingtape, hvorpå der var monteret 96 basiske CO_2 -fælde. Mikrotiterbakkerne blev derefter placeret i lufttætte glas og inkuberet ved 8 grader. De aerobe inkubationer blev håndteret udenfor handskeboksen.



Figur. 1. Opstilling til bestemmelse af anaerob ^{14}C -pesticid mineralisering til $^{14}\text{CO}_2$ i 96 sedimentprøver med ferrihydrit som elektronacceptor i en mikrotiterbakke.

For at kunne måle produktionen af $^{14}\text{CO}_2$ over tid udskiftede vi jævnligt sealingtappen, dette foregik i handskeboksen for de anaerobe inkubationer. Mængden af $^{14}\text{CO}_2$ i hver fælde på sealingtappen blev bestemt ved digital autoradiografi (Figur 2) efterfulgt af kvantitativ billedanalyse.

Totalt har vi testet over 1100 jordprøver i dette projekt.



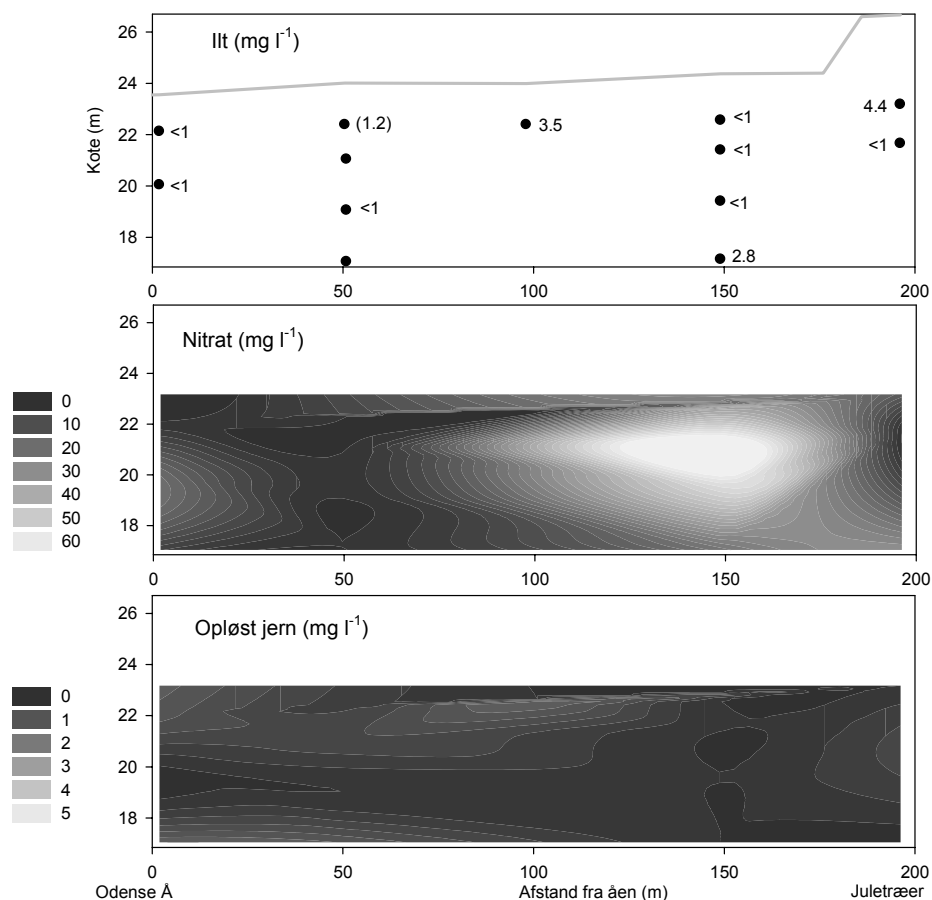
Figur. 2. Digitalt autoradiogram af $^{14}\text{CO}_2$ dannet ved nedbrydning af ^{14}C -pesticid i sedimentprøver i en mikrotiterbakke.

RESULTATER OG DISKUSSION

Vandstanden i Odense å viste sig at variere med ca. 1 meter i løbet af året. Dette førte som planlagt til omfattende oversvømmelse af de tilstødende engarealer ved både Skallebanke og Brynemade i vinterperioderne. Den hydrologiske modellering indikerede, at grundvandet ved Brynemade skal bruge ca. 7 år på at nå fra kanten af markerne til åen. Ved Skallebanke er flowet betydeligt højere og afstanden kortere, og grundvandet fra kanten af marken vil nå åen på mindre end et år.

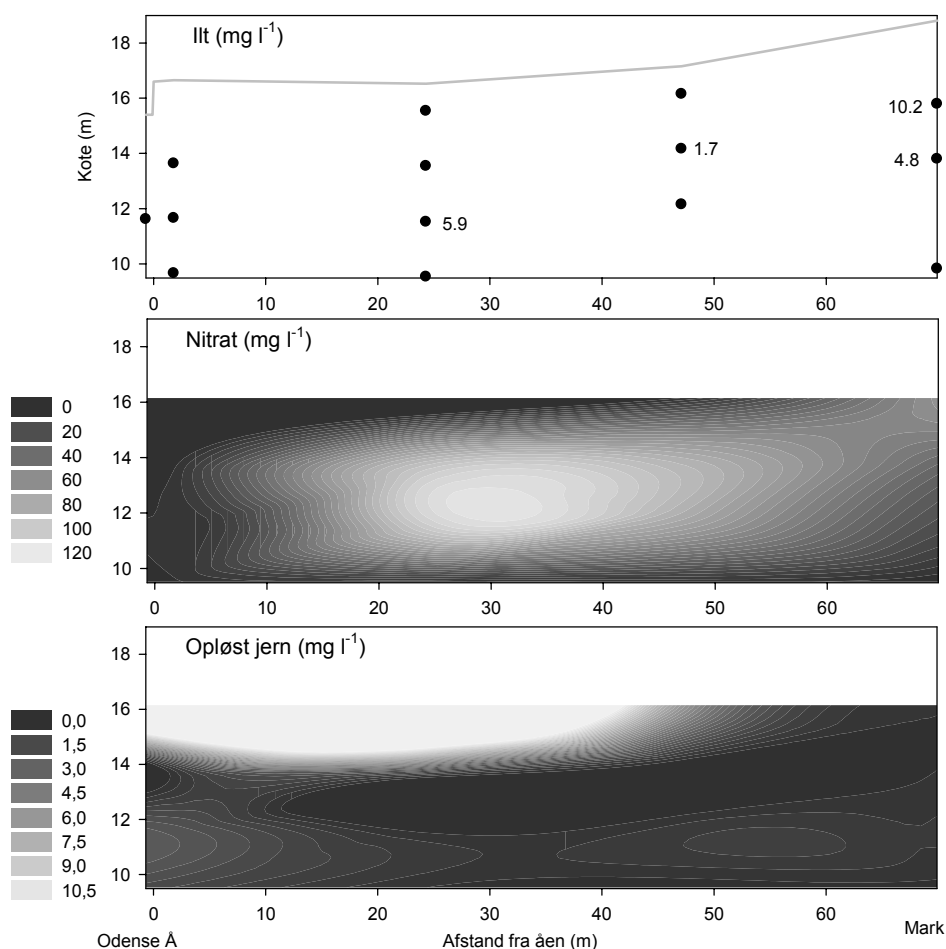
Håndboringerne viste, at der på begge lokaliteter øverst er et tykt tørvelag (typisk 1 meter) med meget lav permeabilitet. Under tørven findes hovedsageligt sand og grus. Tørven adskiller effektivt overfladevandet fra grundvandet på begge lokaliteter. Der er dog begrænsede pletter ved Brynemade, hvor grundvandet siver op gennem tørven i kildevæld. Ved meget høj vandstand kan åvandet muligvis 'løbe bagom' tørven og infiltrere tæt på markerne på begge lokaliteter. I det store regnskab er disse effekter dog uden større betydning, og det må konkluderes, at 'vaskemaskinescenariet' ikke finder sted.

Ved Brynemade var grundvandet iltet under marken, men iltet grundvand trænger kun i begrænset omfang ud under tørven. Tæt på marken indeholdt grundvandet nitrat som trængte længere ud under tørven (Figur 3). Reduceret (opløst) jern blev påvist længere inde under tørven, men dog i forholdsvis lave koncentrationer. De tre transekter var grundlæggende ens. Dette tyder på en redoxzonering fra marken mod åen først med aerob nedbrydning, derefter denitrifikation og efterfølgende jernreduktion. Ved Skallebanke (Figur 4) var redoxforholdene derimod meget variable med stor forskel på de tre transekter. Vi påviste områder med iltrigt vand og meget høje nitratkoncentrationer (op til 120 mg l^{-1}) i alle tre transekter, hvilket tyder på et mere dynamisk system sammenlignet med Brynemade. I et af transekterne havde det nitratholdige vand direkte kontakt med åen. I to transekter ved Skallebanke var der høje jernkoncentrationer (op til 20 mg/l) i vandet under tørven, hvilket tyder på en kraftig mikrobiel reduktion af jern.



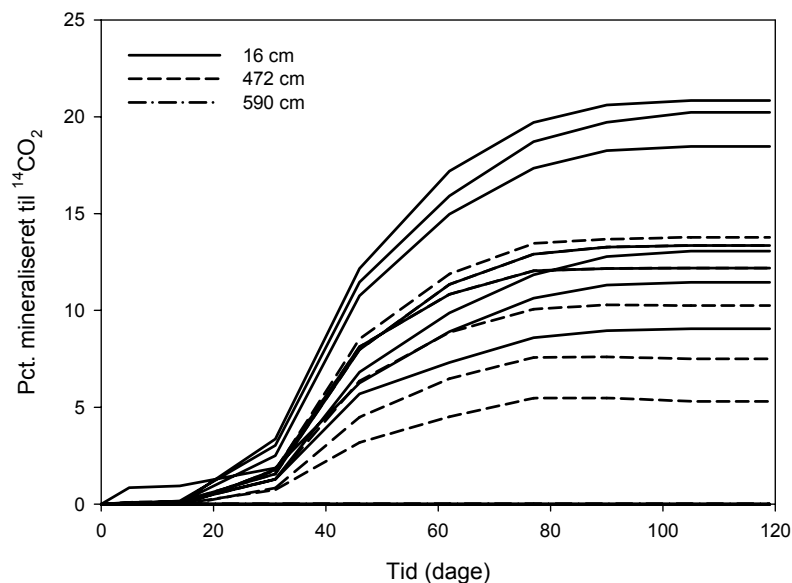
Figur 3. Et eksempel på den rumlige fordeling (interpolerede data) af ilt, nitrat og opløst jern i et transekt fra juletræsplantagen til Odense Å ved Brynemade. De sorte symboler angiver filtre, der gav tilstrækkeligt vand til de kemiske analyser. Den grå streg angiver terrænet

I jordkernerne og overfladeprøver fra Brynemade testede vi mineraliseringen af pesticiderne MCPA, bromoxynil og isoproturon. Pesticiderne blev valgt, fordi de dels var kommercielt tilgængelige som ¹⁴C-mærkede stoffer, dels fordi de repræsenterede et spænd fra meget letnedbrydelige pesticider (MCPA) til tungtnedbrydelige pesticider (isoproturon). MCPA blev mineraliseret i de fleste prøver under iltede forhold, hvorimod MCPA kun blev mineraliseret med nitrat i prøver udtaget under juletræerne (2-5 meter under terræn, Figur 5). Med jern var der ingen MCPA mineralisering. Med ilt blev bromoxynil mineraliseret i alle topprøver (0-1 meter under terræn), hvorimod det ikke blev mineraliseret i de dybere prøver. Anaerobt blev bromoxynil mineraliseret med nitrat og jern i prøver fra 1.2 meter under terræn fra kanten af ådalen. Isoproturon blev kun mineraliseret i topjord fra juletræsplantagen og kun med ilt som elektronacceptor.



Figur 4. Et eksempel på den rumlige fordeling (interpolerede data) af ilt, nitrat og opløst jern i et transekt fra juletræsplantagen til Odense Å ved Skallebanke. De sorte symboler angiver filtre der gav tilstrækkeligt vand til de kemiske analyser. Den grå streg angiver terrænet

I jordkernerne og overfladeprøver fra Skallebanke testede vi mineraliseringen af pesticiderne prosulfocarb og bromoxynil. Disse pesticider er de hyppigst anvendte på den nærliggende mark med 8 sprøjtninger med bromoxynil og fire sprøjtninger med prosulfocarb i løbet af de sidste 10 år. Bromoxynil blev effektivt mineraliseret i alle topprøver (0-10 cm under terræn) med både ilt og nitrat. I dybere lag (70-180 cm) var der bromoxynil mineralisering med ilt i enkelte prøver. Prosulfocarb var mindre nedbrydelig og kun med ilt som elektronacceptor.



Figur 5. Mineralisering af ^{14}C -MCPA med nitrat som elektronacceptor i prøver fra en jordkerne udtaget i juletræsplantagen i kanten af ådalen ved Brynemade.

KONKLUSION

På begge lokaliteter hindrer tørvelag opblanding af overfladevand og grundvand i ådalen. Vi har på begge lokaliteter påvist udstrømning af grundvand til åen via åbunden, hvor tørvelaget ikke forekommer. Ved Brynemade reduceres nitrat fra markerne, inden det når åen, hvorimod der ved Skallebanke er tegn på, at nitratholdigt vand kan strømme direkte ud i åen. Vi har som noget nyt påvist, at bromoxynil og MCPA kan mineraliseres anaerobt i overfladeprøver og i nogle tilfælde også anaerobt i grundvandssedimentet. Letomsættelige pesticider fra åvandet vil derfor kunne nedbrydes i tørven, når engområderne oversvømmes som led i en genopretningsstrategi. Der er også et påviseligt potentiale for nedbrydning af pesticider i grundvandet på dets vej fra marken til åen under de naturlige, varierende redoxforhold.

ANVENDELSE AF FIBEROPTISK TEMPERATURKABEL I VANDLØB TIL ESTIMERING AF GRUNDVANDSTILSTRØMNING

Lektor Eva Bøgh, ENSPAC, Roskilde Universitet
Ph.d.-stud. Matheswaran Karthikeyan, ENSPAC, Roskilde Universitet

ATV JORD OG GRUNDVAND

Vandkvalitet i grundvand/overfladevand
- hvordan griber vi det an?

Møde 29. november 2011

RESUMÉ

Anvendelse af fiberoptisk kabel i et distribueret temperatur målesystem beskrives og eksemplificeres med data fra Elverdamsåen på Sjælland. Det ses og diskuteres, at kontinuerte målinger af vandtemperatur hver meter over kilometer lange vandløbsstrækninger kan bruges til at identificere og kvantificere den hydrauliske kontakt mellem grundvand og vandløb.

INTRODUKTION

Hydraulisk kontakt mellem grundvand og vandløb er essentiel for opnåelse og vedligeholdelse af god økologisk tilstand i danske vandløb. Grundvandstilstrømning sikrer stabilitet i form af tilstrækkelig vanddybde og passende vandtemperatur, hvilket er nødvendigt for at bevare gode levevilkår for fisk og andre organismer i vandløb (Boegh et al., 2009; Conallin et al., 2010). Viden om den hydrauliske kontakt mellem grundvand og vandløb er særlig vigtig med henblik på at vurdere økologiske vandløbspåvirkninger fra grundvandsindvinding. Traditionelt anvendes synkrone vandføringsmålinger til estimering af grundvandstilstrømning. Disse målinger "integrerer" over udvalgte vandløbsstrækninger og giver ikke et godt indblik i, hvordan kontakten til grundvandet varierer over strækningen. Et alternativ er anvendelsen af et distribueret temperatur målesystem med brug af fiberoptiske temperaturkabler.

FORMÅL

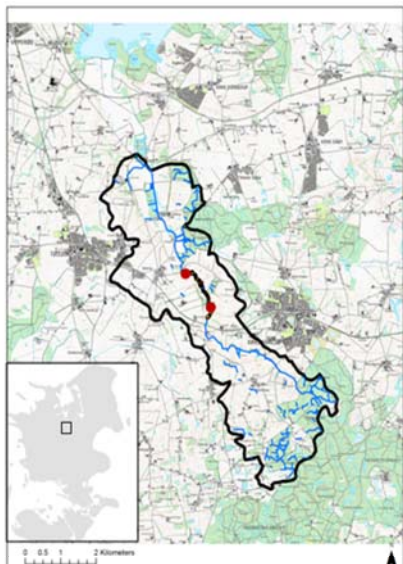
Formålet med denne artikel er at vise et eksempel på anvendelsen af et 2 km langt fiberoptisk kabel til måling af vandtemperatur i vandløb. Disse målinger kan bruges til at identificere zoner med grundvandskontakt og kvantificere tilstrømningen af grundvand til vandløbet. Temperaturmålingerne er især velegnede til at identificere grundvandsstrømningen på tidspunkter, hvor vandløbets temperatur er højere eller lavere end grundvandets temperatur der er 8-9 grader Celsius året rundt i Danmark.

METODE

Anvendelsen af et fiberoptisk kabel til temperaturmåling giver kontinuerte målinger af temperatur hver meter over en strækning svarende til kablets længde. Kablet kan være adskillige kilometer lange (op til 50 km), men er også forholdsvis tungt, hvilket kan vanskeliggøre installationen. Et kabel med længde på 2 km til brug i vandløb vejer ca 50 kg. Kablet er forbundet med et instrument der sender en lysstråle (impulser) ned gennem kablet. Reflektionen af stråling analyseres i 2 spektre, hvoraf spredningen i Raman spektret er temperaturafhængigt. Denne egenskab kan bruges til at bestemme temperaturen med en præcision på ca 0.1 grader Celsius hver meter. Måleteknikken refereres til som et "Distributed Temperature Sensing" (DTS) system.

I dette studie bruges et DTS system (N386) fra AP Sensing (Tyskland). Det fiberoptiske kabel blev installeret på en 1.8 km strækning i Elverdamsåen i August 2010 (Karthikeyan et al., 2011). Elverdamsåen ligger i et morænelandskab på Sjælland (Figur 1) og vandløbet er upåvirket af grundvandsindvinding. De første 1400 meter af målestrækningen ligger i åbent (drænet) landbrugsareal, og ved de sidste 400 m i nedstrøms retning løber vandløbet gennem et skovområde. Installation af det fiberoptiske kabel blev foretaget på én dag af 4 personer. Der er jævnligt blevet foretaget temperaturmålinger med DTS systemet over et år. Målinger blev logget hver meter og hvert 6. minut i udvalgte perioder. På enkelte strækninger var det ikke muligt at installere kablet pga tjørnebuske, der dækkede vandløbet fuldstændigt. Disse data er blevet fjernet. Solpaneler blev sat op for at skabe strømforsyning, og der blev opsat en klimastation til brug for energibalance- og vandtemperatur-modellering. Indkom-

mende solstråling blev målt både i skoven og i det åbne land. To vandstandsloggere blev installeret ved kablets start samt ca. 1500 m i nedstrøms retning, og der blev etableret relationer mellem målt vandstand og vandføring. Herved kunne det konstateres, at vandføringen generelt er størst ved den nedstrøms målestation.

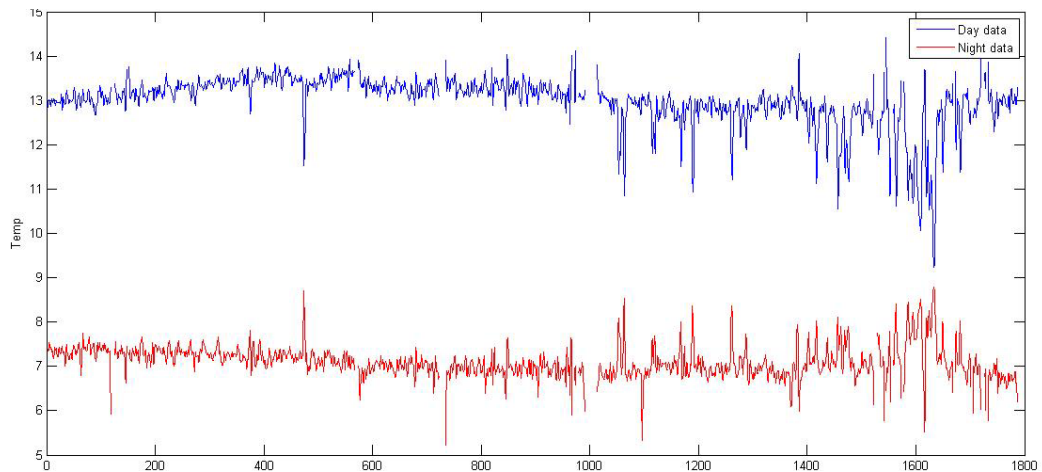


Figur 1. Installation af fiberoptisk kabel og 2 vandstandsloggere, Elverdamsåen.

RESULTATER

DTS målingerne viser tydeligt lokaliteter med grundvandskontakt. I Figur 2 ses et eksempel på målinger fra d. 27-April 2011. På denne dag har det ikke regnet i 13 dage, og der var ingen synlig drænafstrømning. Lokaliteter med grundvandskontakt ses ved, at vandtemperaturen om dagen bliver lavere (grundet den lavere grundvandstemperatur), hvorimod temperaturen på de samme lokaliteter bliver højere om natten (grundet den højere grundvandstemperatur om natten).

Lokaliteterne med grundvandskontakt påvirker dog ikke den nedstrøms vandtemperatur i synlig grad (Figur 2), hvilket indikerer, at der ikke er stor grundvandstilstrømning fra disse direkte kilder på denne dag. På andre dage (og efter regn) ses en temperatureffekt i nedstrøms retning, som kan bruges til at beregne grundvandstilstrømningens størrelse fra de direkte kilder.



Figur 2. Målt vandtemperatur (grader Celsius) dag og nat i Elverdamsåen d. 27-April 2011 over en strækning på 1800 m. Opstrøms retning er ved 1800 m og nedstrøms ved 0 m hvilket vil sige at vandstrømningsretningen er fra højre mod venstre.

I Figur 2 ses om dagen en tendens til stigende vandtemperatur nedstrøms, hvilket skyldes opvarmning grundet solens strålingsinput, hvorimod der ses en faldende temperatur i de sidste 400 m, hvor vandløbet føres ind i skoven. Om natten og om morgenen før solopgang ses derimod en tendens til generelt stigende temperatur nedstrøms, hvilket udelukkende skyldes grundvandsbidraget. Temperaturmålinger på dette tidspunkt kan derfor lettere bruges til at beregne grundvandstilstrømningens samlede størrelse over strækningen.

DISKUSSION

Anvendelsen af DTS-systemet viser tydeligt temperaturudsving, der er relateret til de direkte kontaktzoner mellem grundvand og vandløb. Især kan forskellen i vandtemperaturmålinger mellem nat og dag anvendes til at identificere disse zoner, og den nedstrøms temperatur stigning om natten kan bruges til estimering af den samlede grundvandstilstrømning over strækningen. Mængden af tilstrømmende direkte og diffust grundvand kan estimeres ved hjælp af modelberegninger af hydrauliske og energimæssige forhold (Karthikeyan et al., 2011) eller ved hjælp af simple ligninger (Selkers et al., 2006) baseret på konservering af masse og energi:

$$Q_n = Q_o + Q_L$$

$$T_n Q_n = T_o Q_o + T_L Q_L$$

$$Q_L/Q_n = (T_n - T_o)/(T_L - T_o)$$

hvor Q er vandføring ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$), T er temperatur (grader Celsius) og n , o og L står for hhv nedstrøms, opstrøms og lateral tilstrømning.

Målesystemet er meget simpelt at anvende, når det først er blevet installeret. Ved måling over længere perioder er der problemer med, at dele af kablet bliver begravet i sedimenter, hvorved de rumlige temperaturvariationer ikke er direkte sammenlignelige. Kablet må i sådanne tilfælde løftes fri fra sedimenterne, så det atter ligger på bunden af vandløbet. Et komplet målesystem koster 250.000 – 300.000 kr. Efter identifikation af grundvandskontaktzoner

kan man i princippet fjerne kablet og i stedet installere temperaturloggere, der fås til et par hundrede kroner. Man kan også med fordel supplere med vandføringsmålinger.

KONKLUSION

Anvendelsen af fiberoptiske kabler i vandløb er tydeligt relateret til grundvandstilstrømningen, og kan bruges til at identificere zoner med høj hydraulisk kontakt. Målesystemet kan med fordel suppleres med vandføringsmålinger og er især anvendeligt til at identificere områder, hvor man med fordel kan opsætte vandstandsloggere og/eller simple (billige) temperaturloggere med henblik på nærmere analyse og verificering af mængden af tilstrømmende grundvand over længere perioder.

LITTERATURHENVISNINGER

Boegh, E., Olsen, M., Conallin, J. and Holmes, E. (2009). Modelling the spatial variations of stream temperature and its impacts on habitat suitability in small lowland streams. *IAHS Publ* 328: 34-42

Conallin, J., Olsen, M., Boegh, E., Jensen, J.K., Pedersen, S. (2010). Habitat suitability indices development in Denmark: are international indices applicable under small lowland conditions. *International Journal of River Basin Management* 8(2): 151-160.

Karthikeyan, M., Blemmer, M., Mortensen, J.F., Rosbjerg, D. & Boegh, E. (2011). Investigating the effect of surface water – groundwater interactions on stream temperature using Distributed Temperature Sensing and instream temperature model. *IAHS Publ.* 345: 23-29.

Selker, J.S., Van de Giesen, N., Westhoff, M.C., Luxemburg, W og Parlange, M. (2006). Fiber optics opens window on stream dynamics. *Geophys. Res. Lett.* 33, L24401.

FOREKOMSTER OG EFFEKTER AF PESTICIDER I DANSKE VANDLØB – STATUS OG UDSYN

Ph.d.-studerende Jes Rasmussen
Senirforsker Annette Baattrup-Pedersen
Peter Wiberg-Larsen
Professor Brian Kronvang

AU/DMU

ATV JORD OG GRUNDVAND

Vandkvalitet i grundvand/overfladevand
- hvordan griber vi det an?

Møde 29. november 2011

En massiv befolkningsvækst på verdensplan sætter stadig øgede krav til den globale fødevareproduktion, og i takt med øget efterspørgsel på fødevarer skal landbrugsdriften intensiveres og effektiviseres for at imødekomme dette. De igangværende klimaforandringer giver muligvis på sigt danske landmænd muligheden for længere dyrkningssæsoner samt potentielt at dyrke andre afgrøder – men med øgede temperaturer følger også en række af skadedyr og -svampe, og afgrøderne vil derfor påkræve en højere behandlingshyppighed med potente midler som insektmidler og svampemidler. Derfor er der behov for at gøre status. I Danmark som for resten af verden er det nødvendigt at overveje den ønskede balance mellem naturbevaring, vandkvalitet og fødevareproduktion.

Det er veldokumenteret, at mange pesticider, der anvendes i den daglige landbrugsdrift, kan spores i vandløbene, hvor de potentielt kan udøve skadevirkninger på vandløbenes organismer. Særligt svampemidler og insektmidler er potente overfor smådyr i vandløb, hvor selv meget kortvarige pulse i meget lave koncentrationer kan påvirke disse organismer. Blot et enkelt gram aktivt stof af pyrethroide insektmidler, der er den hyppigst anvendte gruppe af insektmidler og bliver anvendt på små 90% af danske markarealer, vil forårsage skadevirkninger på smådyrsamfundene på en 100 km strækning i et vandløb, der er 1 meter bredt og 10 cm dybt /1/.

Eftersom hovedparten af danske vandløb er små (mindre end to meter brede), og eftersom hovedparten af de danske landarealer er opdyrkede, er der grund til at interessere sig omhyggeligt for utilsigtede effekter af pesticider i danske vandløb. Gennem det seneste årti har en stor del af Miljøministeriets Pesticidforskningsmidler da også været målrettet forskningsprojekter, der kunne belyse forskellige aspekter af de potentielle utilsigtede økologiske effekter i vores søer og vandløb. I denne artikel retter vi fokus mod at gøre status over, hvor langt vi er, og hvor vi rent forskningsmæssigt skal hen for bedre at kunne måle og beskytte vandløb mod utilsigtet pesticidbelastning.

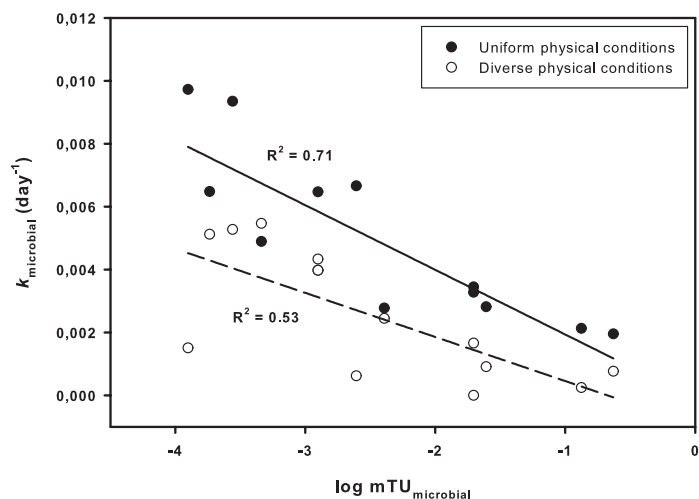
Pesticidforekomster og deres potentielle giftighed

Der er efterhånden foretaget en del målinger af pesticidindhold i vandløbsvand, og det er veldokumenteret, at de højeste koncentrationer findes i de små vandløb under større nedbørshændelser, hvor pesticider transporteres fra marker til vandløb primært via dræn og overfladeafstrømning /2/. Helt ny forskning bekræfter, at der jævnligt opstår situationer, hvor pesticidkoncentrationerne i vandet opnår koncentrationer, der er så høje, at der forventes effekter på vandløbsøkosystemerne /3/. Derudover har nye og forbedrede metoder tilladt os at måle de pesticider, der qua deres fysiske og kemiske egenskaber sjældent findes i vandfasen men derimod bundet til partikler og aflejret i sedimentet. Disse er ofte de mest giftige for dyrene i vandløb (bl.a. pyrethroiderne), og fund af anselige koncentrationer af 4 forskellige potente insektmidler (heriblandt to pyrethroide midler) blev nyligt dokumenteret i et sjællandsk vandløb /4/. Selvom sedimentbundne pesticider forventeligt er mindre giftige end frit opløste pesticider, er der brug for at tænke anderledes og generere mere viden, fordi eksponeringsvejen er anderledes og eksponeringstiden længere, når disse stoffer befinder sig på dyrenes habitater og fødekilder. Disse problemstillinger er meget ufuldstændigt belyst i dansk såvel som international litteratur.

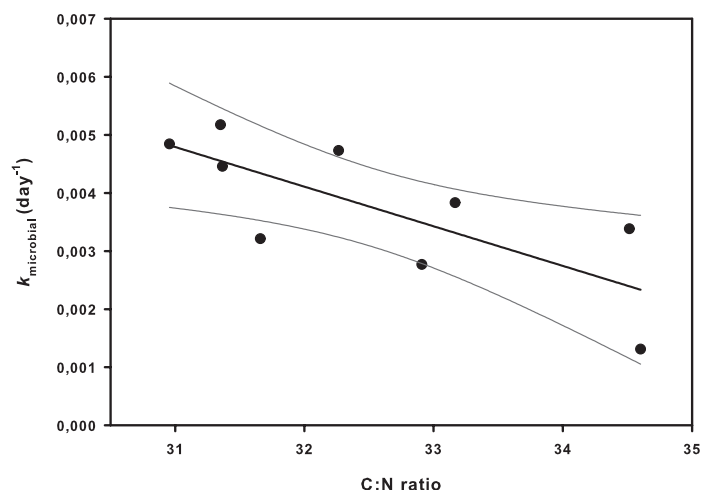
Utilsigtede effekter af de fundne pesticider

Selvom giftigheden af de enkelte pesticider normalt estimeres på baggrund af deres akut dødbringende effekt på standard test-organismer, er det kun i yderst sjældne tilfælde, at pesticidkoncentrationerne i vandløb når disse niveauer. Det er derfor meningsfyldt at fokusere på andre effektparametre såsom adfærd, reproduktion, fødeindtag m.m. Disse er effekter, der vil kunne forandre konkurrenceforholdene imellem vandløbsorganismerne, hvilket på lang sigt vil kunne registreres på eksempelvis forekomsten (eller manglen af samme) af bestemte arter, størrelsen af organismer og den totale stofomsætning i vandløbet. Sådanne parametre er svære at registrere i felten, og generelt er studier med så komplekse formål en mangelvare. Enkelte projekter under Miljøstyrelsens Bekæmpelsesmiddelforskning har dog dokumenteret effekter på rovdyr-byttedyrs interaktioner samt omsætningen af blade og algebiofilm /5/. Helt ny dansk forskning har desuden vist, at den mikrobielle nedbrydning af blade blev klart reduceret i vandløb, der var påvirket af især svampe-

midler (Figur 1) /6/. Dette giver intuitiv mening, fordi den primære gruppe af mikrobielle nedbrydere er svampe. Den nedsatte mikrobielle omsætningshastighed blev efterfølgende i laboratoriet påvist at skyldes en lavere mikrobiel biomasse, som endeligt forringer den næringsmæssige kvalitet af blade for smådyr – uden dog at smådyrene kompenserede for dette ved øget indtagelse (Figur 2) /7/. Det må rimeligvis antages, at indtagelse af næringsmæssigt ringere føde må reducere den mængde energi, der er til rådighed for den enkelte organisme til vækst, overlevelse og reproduktion. De beskrevne effekter kan tænkes at påvirke mængden af næringssalte, der transporteres til marine miljøer samt f.eks. øget risiko for algeopblomstringer. Disse studier peger derfor tydeligt på et akut højt behov for at helvse effekter af pesticider på den totale stofomsætning i vandløb samt dyr o



Figur 1. Den mikrobielle omsætningshastighed af bølgeblade ($k_{\text{microbial}}$) som funktion af giftigheden af de fundne pesticider ($\log mTU_{\text{microbial}}$) i 14 fynske vandløb. I hvert vandløb blev prøver indsamlet fra to strækninger, der var forskellige i fysisk kompleksitet og kvalitet (lav og høj).



Figur 2. Den mikrobielle omsætningshastighed af bølgeblade ($k_{\text{microbial}}$) som funktion af C:N forholdet i bladene. De enkelte datapunkter repræsenterer forskellige pesticidsponeringer forud for selve forsøgsperioden. C:N forholdet afspejler mikrobiel biomasse (høj C:N forhold kendetegner lav mikrobiel biomasse). 95% konfidensintervallet er angivet.

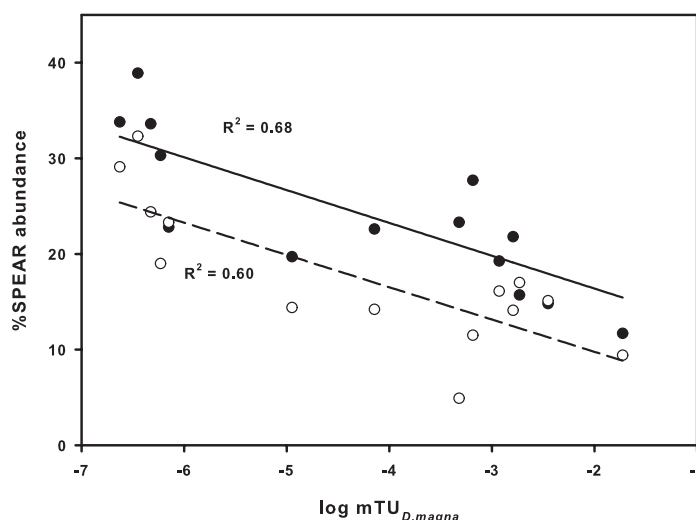
Muligt pesticidindikator-indeks

Det ville være urimeligt omkostningstungt at foretage omfattende og dybdegående analyser af omsætningsrater af organisk stof, reproduktionssucces eller den gennemsnitsstørrelse af organismer som del af et egentligt overvågningsprogram. Et muligt alternativ blev lanceret i 2005 af en tysk forskningsgruppe i form af et nyt pesticidindikator-indeks kaldet SPEAR (SPECies At Risk)

BOKS 1 : SPEAR-indekset

For at dokumentere egentlige årsag-virkning sammenhænge for enkelte stressorer i vandløb, hvor adskillige parametre hver især udøver deres virkning på de biologiske samfund, kræver det, at den anvendte målestok responderer specifikt på den enkelte stressor. SPEAR indekset rangordner hver enkelt taxon i faunaprøven som følsom eller ufølsom overfor pesticidbelastning ved at forholde sig til dyrenes fysiologiske følsomhed over pesticider samt deres livscyklus-karakterer (har de eksempelvis hurtig reproduktion og stort migrationspotentialt vil det enkelte dyr hurtigt kunne rekolonisere en tidligere påvirket vandløbsstrækning – og dyret er derfor reelt mindre følsom overfor pesticidbelastning). Den endelige SPEAR score afspejler fraktionen af smådyr, der er karakteriseret som følsomme overfor pesticider. Endvidere er det påvist, at SPEAR indekset responderer stærkt på den målte giftighed af pesticider i vandløb. Giftigheden af de enkelte pesticider for den generelle vandløbsfauna vurderes på baggrund af de målte pesticidkoncentrationer samt deres toksiske potens overfor dafnier i standard laboratorium tests (Toxic Units).

SPEAR indekset er som vores eget Dansk Vandløbsfauna Indeks (DVFI) målrettet smådyrssamfundene (Boks 1) /8/. Under evalueringen af forskellige indikatorers følsomhed overfor pesticidbelastning fandt vi blandt andet, at DVFI var meget ufølsomt overfor pesticidbelastning og scorede pesticidbelastede vandløb uforholdsmæssigt højt /4/. Vi fandt også, at det tyske SPEAR indeks var en stærk indikator for pesticideffekter på smådyrssamfundene og tydeligt scorede hovedparten af pesticidbelastede vandløb tilstrækkeligt lavt. Selvom SPEAR indekset i vores øjne lige nu er det klart stærkeste supplement til forureningsbedømmelse af pesticidbelastede vandløb, fandt vi dog også en række mangler, som skal adresseres før det meningsfyldt kan bruges som del af et egentligt overvågningsprogram.



Figur 3. SPEAR indeks score (% SPEAR abundance) som funktion af fundne pesticiders giftighed for smådyr (log mTU_{D.magna}). Datapunkterne repræsenterer prøver fra 14 fynske vandløb, hvor der i hvert vandløb blev indsamlet prøver fra to strækninger, der var fysisk forskellige (høj og lav habitat kompleksitet).

Eksempelvist beretter endnu et nyt dansk studium om, at SPEAR indekset scorer væsentligt lavere på vandløbsstrækninger, der er stærkt fysisk forarmede og dermed præget af ensartede, mudrede/sandede bundforhold (Figur 3) /9/. Dette kan hænge sammen med simpelt tab af habitatheterogenitet, men en anden mulighed er, at smådyr, der opholder sig på sådanne mudrede/sandede strækninger, kan være mere følsomme overfor pesticidbelastning, fordi de i forvejen bruger ekstra ressourcer på at befinde sig under sub-optimale fysiske forhold. Derfor er det nødvendigt at lave en formel prøveindsamlingsstrategi, der afdækker alle tilgængelige habitattyper – måske med ekstra forfordeling af de kvalitativt bedre habitattyper. Derudover mangler der ensartede retningslinjer for bestemmelsesniveauet af smådyrene, hvilket også kan påvirke den endelige SPEAR score, og det er uklart hvor stort et areal, der minimum skal prøveindsamles for at få et optimalt udbytte af indekset.

Mulige mitigeringsstrategier

I de foregående afsnit har vi vist, at pesticider forekommer i danske vandløb i koncentrationer, der ofte har utilsigtede økologiske effekter, hvilke effekter der primært er tale om samt, at der findes en beta-version af en pesticidindikator, der kan videreudvikles til at være anvendelig under danske forhold. Et tilbageværende men yderst relevant spørgsmål er dog stadig, om der kan laves effektiv skadesforebyggelse som miljø-beskyttende foranstaltning.

I en række Fynske vandløb med ensartede geomorfologiske forhold fandt vi en meget tæt kobling mellem bredden af den dyrkningsfri zone og koncentrationen samt især giftigheden af de pesticider, der blev fundet i de respektive vandløb (Figur 4). Det er veldokumenteret, at der opstår effekter på smådyrsamfundene omkring en bestemt tærskelværdi for samlet giftighed af pesticider (Toxic Units = -3, se også Boks 1). Ved at benytte en veletableret sammenhæng mellem TU og bredden af dyrkningsfri zoner samt sammenhængen mellem SPEAR indekset og TU, kunne vi beregne hvilken bredde, der ville påkræves for at opnå god økologisk kvalitet ift. pesticidbelastningen. Minimumsbredden blev beregnet til 6,6 meter for disse vandløb. Dog skal vi understrege, at en række forskellige geologiske, klimatiske og landbrugskulturelle parametre er af stor betydning for den samlede mængde pesticid, der skylles bort fra markerne. Desuden er markers drænkapaцитet forventeligt af helt essentiel betydning for at kunne prædektere hvor og hvor meget sådanne dyrkningsfri zoner kan mitigere af pesticidforekomsten i vandløb. Videreudvikling af transportmodeller for pesticider, der er stærkt underbygget af empirisk data for især markers drænkapaцитet er et vigtigt næste skridt i planlægning og effektevaluering af denne form for mitigering.

I samme Fynske vandløb så vi også, at vandløbenes hydromorfologi var af afgørende betydning for, hvor meget effekt, der var af pesticidbelastningen. Vandløbsstrækninger med diverse hydromorfologiske forhold var klart mindre påvirkede af pesticider end vandløbsstrækninger med mere ensformede og forarmede forhold både for mikrobielle organismer og smådyr (Figurer 1 og 3). Dette kan afspejle, at mere komplekse strømningsforhold muligvis danner potentiale for, at nogle habitater bliver mindre eksponerede end andre – og at der derfor er et højt rekoloniseringspotentiale fra ueksponerede mikrohabitater, der kan påvirke restitutionstiden positivt. Endnu en medvirkende årsag er formentlig, at en øget habitatkompleksitet og heterogenitet understøtter eksistensen af en bredere vifte af arter, og et mere komplekst samfund er et mere stabilt samfund. Muligvis øges effekten af pesticider under samtidig påvirkning af andre stressorer, som er følgevirkninger af den fysiske forarmelse af hårdt vedligeholdte vandløb. Vi har endnu ikke den mekanistiske forståelse for spillet mellem pesticidbelastning og de hydromorfologiske forhold i vandløbet. Men meget tyder i hvert fald på, at fysisk set mere komplekse vandløb klarer sig bedre under og efter pesticidbelastning end mere fysisk forarmede vandløb. Udsigten er klar; en mere komplet forståelse for spillet mellem forskellige typer af antropogen stress og en mere komplet forståelse for økosystemernes sammensætning og dynamik – især under påvirkning af stress – giver en markant bedre mulighed for at forebygge og udbedre utilsigtede skadevirkninger.

Referencer

- /1/ Ulrik Nørum – MST rapport med videosporing og *Leuctra nigra*
- /2/ Styczen, M., Wiberg-Larsen, P. & Aagaard, A. (2003): Tag pulsen på pesticiderne i vandløb. *Vand & Jord* 10 (3), 84-87.
- /3/ Rasmussen, J.J., Baattrup-Pedersen, A., Wiberg-Larsen, P., McKnight, U., Kronvang, B. (2011): Buffer strip width and agricultural pesticide contamination in Danish lowland streams: Implications for stream and riparian management. *Ecological Engineering* 37, 1990-1997.
- /4/ McKnight, U., Rasmussen, J.J., Kronvang, B., Bjerg, P.L. & Binning, P.J. Integrated assessment of the impact of chemical stressors on surface water ecosystems. Submitted to *Environment International*
- /5/ Nørum, U., Bjerregaard, P., Friberg, N. & Larsen, S.E. (2006): Effekter af pulseksponering med pyrethroider på vandløbsmakroinvertebrater. *Bekæmpelsesmiddelforskning fra Miljøstyrelsen* Nr. 102.
- /6/ Rasmussen, J.J., Baattrup-Pedersen, A., Wiberg-Larsen, P., Monberg, R.J. & Kronvang, B. (2011): Impacts of pesticides and natural stressors on leaf litter decomposition in agricultural streams. *Science of the Total Environment*, Accepted.
- /7/ Rasmussen, J.J., Monberg, R.J., Baattrup-Pedersen, A., Wiberg-Larsen, P., Strobel, B. & Kronvang, B. (2011): Pesticide cocktails and leaf litter decomposition: Potentially cascading effects. Submitted to *Water, Air & Soil Pollution*.
- /8/ Liess, M. & von der Ohe, P.C. (2005): Analyzing the effects of pesticides on invertebrate communities in streams. *Environmental Toxicology and Chemistry* 24, 954-965.
- /9/ Rasmussen, J.J., Wiberg-Larsen, P., Baattrup-Pedersen, A., Friberg, N. & Kronvang, B. (2011): Physical structure of stream microhabitats influences the response of stream macroinvertebrate communities to pesticide stress. Submitted to *Environmental Pollution*.

GEOFYSISKE METODER TIL DETEKTION AF GRUNDVANDSFORURENING

Ph.d.-studerende Jesper Bjergsted Pedersen
Geologisk Institut, Aarhus Universitet

ATV JORD OG GRUNDVAND

Vandkvalitet i grundvand/overfladevand
- hvordan griber vi det an?

Møde 29. november 2011

RESUMÉ

Induceret polarisation (IP) metoden er en nyudviklet geofysisk metode, der indenfor det seneste årti er blevet anvendt til miljø og ingeniørrelaterede opgaver. I dette indlæg beskrives, hvorledes metoden kan bruges til en detaljeret kortlægning af lossepladser og associeret forurening af overfladevand.

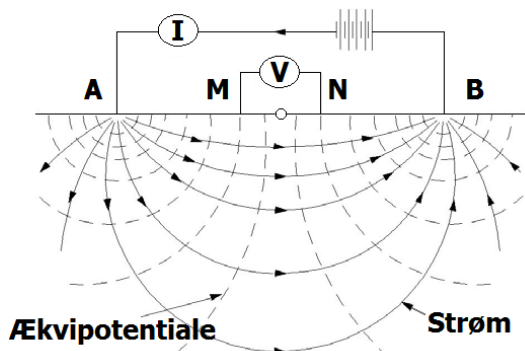
INDLEDNING

Hidtil er IP metoden i stor udstrækning brugt i mineraludforskningsindustrien, hvor den er det primære redskab til at kortlægge forskellige typer mineraler som kobber-, bly-, og zinksulfider samt sulfid-relaterede guldaflejringer. Selvom metoden oprindeligt er designet med henblik på minedrift og udvinding af værdifulde mineraler, er IP metoden blevet anvendt til miljø og ingeniørrelaterede opgaver indenfor det sidste årti. Eksempler på brug af metoden er bestemmelse af saltvandsindtrængning /1/, /2/, identifikation af hydrokarboner og grundvandsforurening /3/, /4/, /5/, /6/, kortlægning af tørvelag /7/, estimering af permeabilitet af geologiske lag /8/, kortlægning af forskellige geologiske lag /8/, /9/, /10/ og detaljeret kortlægning af lossepladser og associeret forurenede overfladevand /11/, /12/, /13/.

Lossepladser var tidligere det primære valg for kommunal affaldsdeponering, da det er en nem og billig metode at håndtere affald på. Når det deponerede affald nedbrydes vil der dannes nedbrydningsprodukter, der kan findes i tre faser: fast nedbrudt affald, væsker fra perkolat og gasser. En stor del af lossepladserne, der var aktive i perioden 1950-1980, er designet uden nogen form for perkolat opsamlingsystem, hvilket resulterer i nedsivning fra lossepladsen og direkte ned i de underliggende geologiske lag og grundvandsmagasiner. For store områder er det dyrt at kortlægge lossepladserne kun ved hjælp af borer og i disse tilfælde er det en fordel med en hurtig, billig og ikke-ødelæggende kortlægnings teknik, som giver en detaljeret dækning af hele interesseområdet. Selvom kortlægningen af fyldlaget oftest er det primære mål, er det hyppigt også relevant at bedømme dæklagets udbredelse og opnå en detaljeret kortlægning af lagene under fyldet for at bedømme og identificere potentielle forurenings trusler.

INDUCERET POLARISATION METODEN

I feltet udføres målinger ved at sende strøm i jorden gennem to elektroder (henholdsvis A og B i figur 1) og måle den resulterende potentiale forskel på et andet sæt af elektroder (M og N i figur 1). Strømbaner og ækvipotentiale overflader for en homogen isotropisk jord er vist i figur 1, og i figur 2 er de basale principper for tidsdomæne IP data indsamling skitseret.



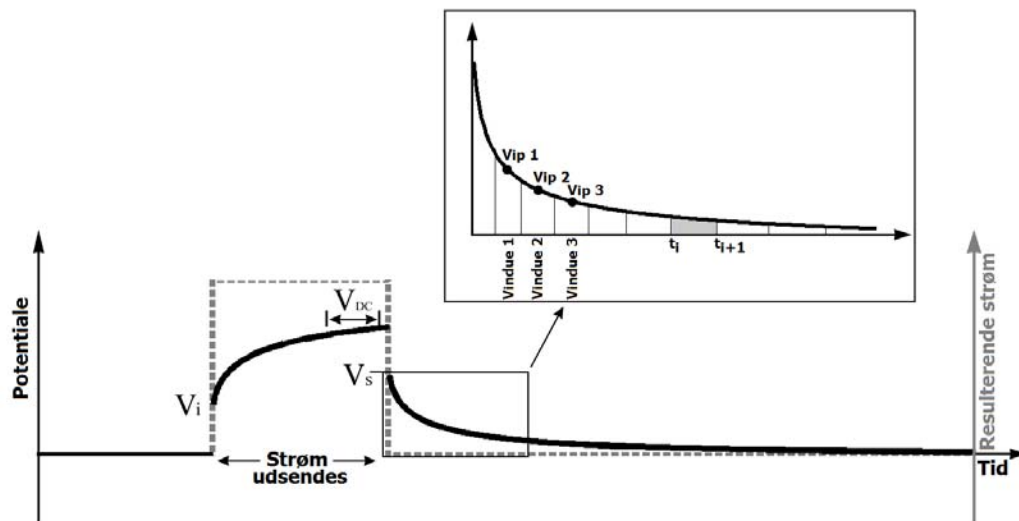
Figur 1. Strømbaner og ækvipotentiale overflader for en homogen isotropisk jord. A og B er strømelektroder og M og N potentialelektroder.

IP responset findes ved at måle et spændingshen-

spændingshenfald resulterende fra strømmen, der udsendes i jorden. Umiddelbart efter strømmen udsendes, vil et spontant potentiale, V_i , opstå mellem potentielle elektroderne (Figur 2). Efter en opladnings effekt kan det primære potentiale, V_{DC} , måles. Det primære potentiale bruges til at udregne modstanden af jorden, som det ses i traditionelle modstands kortlægninger. Når strømmen er afbrudt, vil potentialet falde til et sekundært niveau, kaldet V_s , og derefter henfalde med tid i det der kaldes hviletids perioden. Denne henfaldskurve er karakteristisk for jorden, der måles på (i forhold til initial spænding, hældning og hviletids perioden), og er det primære mål i IP undersøgelser. Henfaldskurven er oftest integreret over i tidsvinduer for at opnå en detaljeret udregning af chargeabilitien (M) af jorden;

$$M(t) = \frac{1}{V_{DC} \cdot [t_{i+1} - t_i]} \int_{t_i}^{t_{i+1}} V_{ip} dt, \quad (1)$$

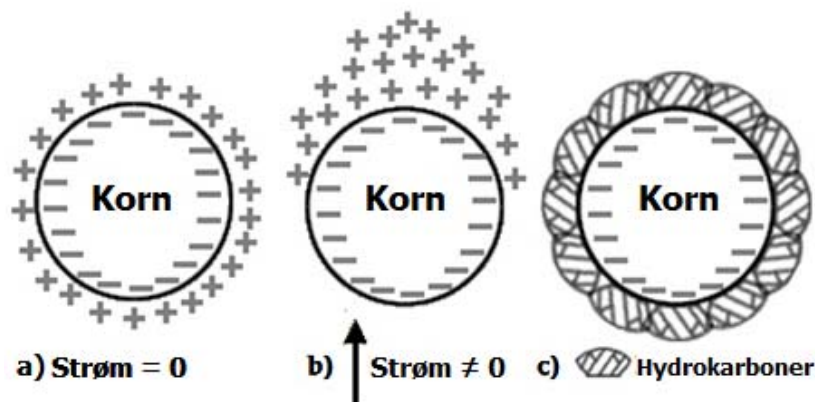
hvor V_{DC} [Volt] er potentialet, der bruges til at udregne modstanden af jorden, V_{ip} [milliVolt] er et naturligt potentiale, som kan ses som et transient respons resulterende fra polarisation af jorden efter den udsendte strøm er afbrudt og t_i og t_{i+1} er åbnings og lukketiden for det IP vindue, hvor signalet integreres.



Figur 2. Basis principper for tidsdomæne IP data indsamling.

Årsagen til at vi kan måle et IP respons fra jorden, og dermed en høj chargeability, skyldes kemiske processer på mineralkorn-porevæske grænsefladen. Overfladen af silikatminerale kan have en netto negativ ladning, grundet overfladedefekter i mineralkornenes krystalline struktur. Den netto negative ladning er udlignet af kationer tiltrukket til mineralkornoverfladen for at opretholde elektronneutralitet, hvormed det elektriske dobbelt lag (EDL) dannes (figur 3a). Når strøm udsendes i jorden, vil ionerne i EDL fortrænges, så der dannes lokale ladningsgradienter på mineralkorn-porevæske grænsefladen (figur 3b). Når strømmen afbrydes abrupt, vil ionerne redistribueres tilbage til ligevægtspositionen, hvormed der dannes interne strømme ved mineralkorn-porevæske grænsefladen, hvilket resulterer i tidsvarierende potentialer (V_{ip}) der kan måles

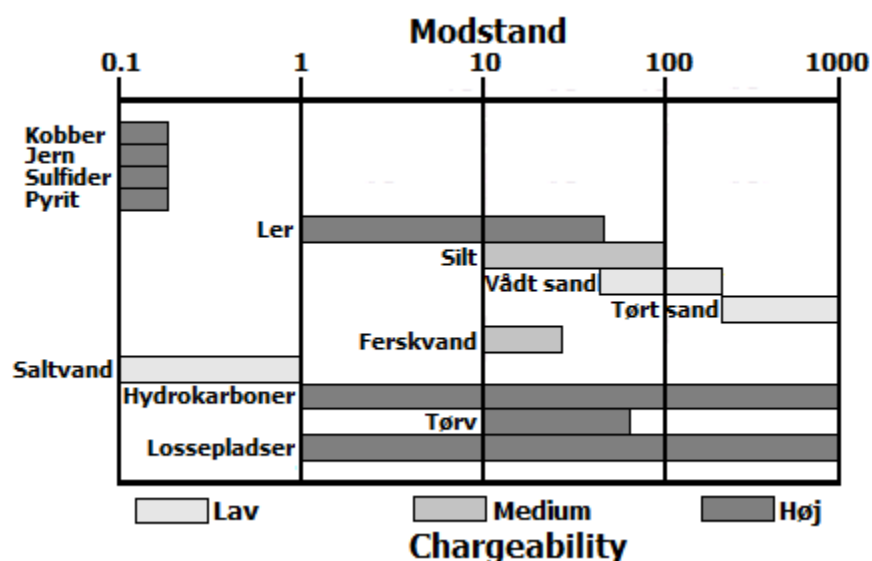
med de geofysiske instrumenter. Tykkelsen af EDL er derfor en væsentligt parameter med henblik på et højt IP signal, og derfor ses der bl.a. et forhøjet IP respons i hydrokarbon forurenede grundvandsmagasiner.



Figur 3. a) Mineralkornene har en negativ ladning, som udlignes af kationer, så EDL dannes ved mineralkorn-porevæske grænsefladen. b) Ionerne i EDL vil fortrænges og danne lokale ladningsgradienter, når strøm udsendes i jorden. c) Hydrokarboner vil klæbe sig til mineral-kornene, hvilket resulterer i et tykkere EDL.

Hydrokarboner vil dække kornenes overflade og reagere med dem kemisk (figur 3c), hvormed netto overfladeladningen af de enkelte mineralkorn og dermed jorden ændres. Dette vil påvirke EDL, som strækker sig ud i porerummet. Hydrokarboner vil klæbe sig til kornoverfladen, hvormed tykkelsen af EDL vil øges, og da EDL er den primære kilde til IP responset af jorden, er IP metoden effektiv til at kortlægge hydrokarbon forurening, som ofte ses i nedlagte lossepladser.

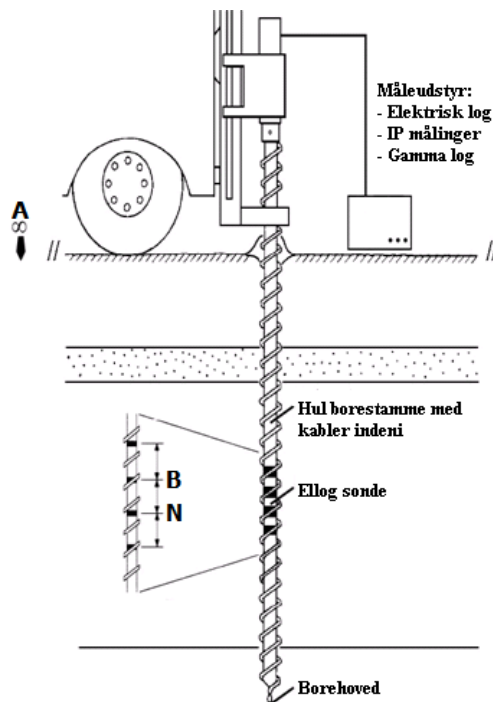
Modstanden og chargeabilitien af forskellige geologiske formationer og forureningskilder er opsummeret i figur 4.



Figur 4. Modstanden og chargeabilitien af forskellige geologiske formation og forureningskilder.

EL-LOG METODEN

IP målinger kan også udføres som in situ målinger i jorden ved hjælp af ellog metoden (Figur 5). Med EI-log metoden opereres en hulsnegl ved hjælp af en lille hydraulisk borerig. Imens man borer, kan geofysisk logging og vand/gas prøveudtagning udføres samtidigt. Fordelen ved metoden er, at man opnår en detaljeret beskrivelse af geologien i kortlægningsområdet, da der kan udtages kerneprøver, der kan sættes i relation til de geofysiske målinger så som modstanden og chargeabiliten af de geologiske lag. Yderligere kan der udføres gamma logging, samt der kan udtages vandprøver fra evt. forurenede lag. Modstanden og chargeabiliten måles ved hjælp af en el-log sonde, som er placeret over borehovedet. Strøm og potentiale elektroderne (henholdsvis A-B og M-N) er indstøbt i et isolerende materiale og forbundet til måleinstrumentet ved jordoverfladen via kabler i den hule borestamme. Typisk vælger man en måleopstilling med en strøm og potentiale elektrode på jordoverfladen i en given afstand fra hinanden, og en strøm og potentiale elektrode på selve EI-log sonden med kun 20 centimeters afstand (Figur 5). Med den nævnte elektrodekonfiguration opnår man dermed tæt samlede geofysiske målinger, der kan sættes direkte i relation til den geologiske beskrivelse fra boringen /14/.

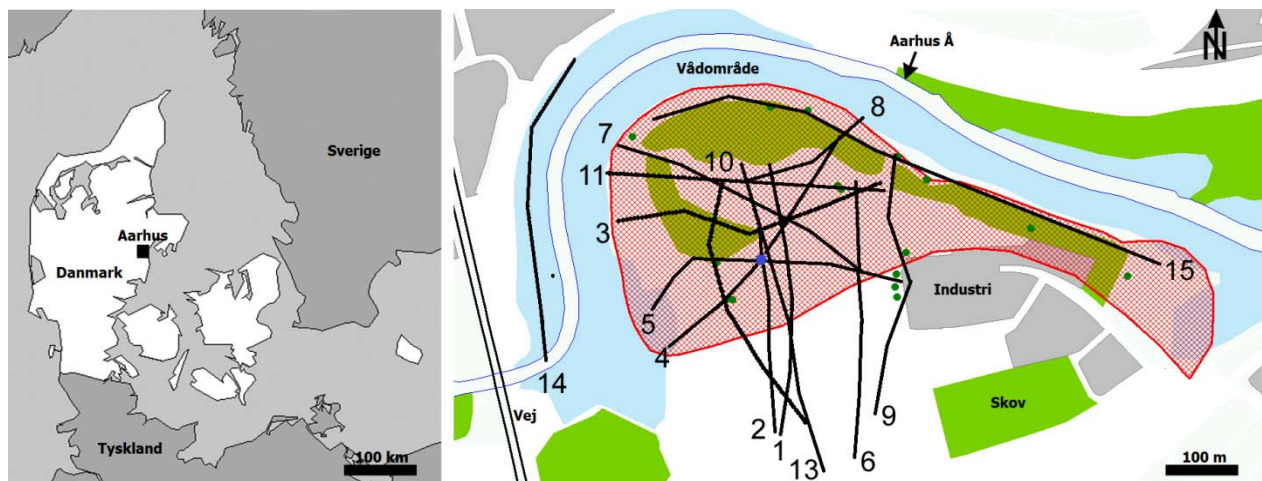


Figur 5. Skitse af opstillingen med el-log metoden. Hulsneglen styres ved hjælp af en lille hydraulisk rig. Kabler inde i den hule borestamme forbinder måleinstrumentet med elektroderne i EI-log sonden. A og B er strømelektroder og M og N potentialeelektroder.

CASESTUDY – ESKELUND LOSSEPLADS

Eskelund losseplads ligger i det centrale Aarhus langs den sydlige grænse af Aarhus Å (Figur 6). Lossepladsen er grundlagt i 1930, men blev primært fyldt og var aktiv i perioden 1950 til 1980. Affaldet der er blevet deponeret på lossepladsen består af husholdsnings-, bygge-, slam- og emballeringsaffald, men også store mængder industriaffald som spildolie og andet kemisk affald.

Den samlede affaldsmængde er skønnet til 830.000 m³ /15/. Lossepladsen er fyldt op adskillige gange, efterhånden som bløde dyndaflejringer, der udgør underlaget for lossepladsen, har "sat sig" under vægten af affaldet, samtidig er Aarhus Å blevet omdirigeret yderligere mod nord i flere omgange for at skaffe plads til mere affald. Karakteren af fyldet er meget forskellig fra sted til sted indenfor lossepladsafgrænsningen, da affaldet først er blevet deponeret i henhold til indholdet og dernæst, i nogle områder, afbrændt direkte på pladsen. Som en konsekvens, varierer graden af forurening indenfor lossepladsen, formentligt grundet varierende fyld indhold. Lossepladsen har været anlagt uden nogen form for membraner eller perkolat opsamlingsystem.



Figur 6. Oversigts over Eskelund losseplads (Rødskraverede område). IP profiler er vist som sorte linjer, borehuller er markeret med grønne cirkler og el-log boringens placering er markeret med en blå cirkel.

Geokemiske undersøgelser og vandprøver udtaget i området viser en kraftig forurening af grundvandet, grundet nedsivning af overfladevand gennem lossepladsen.

Vandprøver er karakteriseret ved et forhøjet indhold af uorganiske salte, så som klorid, natrium, kalium og magnesium samt et forhøjet indhold af metaller som jern, arsen og nikkel.

Ydermere er der et højt indhold af non volatile organic compounds (NVOC) samt tungere oliekomponenter /15/.

Målet med undersøgelsen var at kortlægge de rumlige grænser af Eskelund losseplads og at få et detaljeret 3D billede af fyldlaget og dermed at opnå viden om forureningsgraden i forskellige områder af lossepladsen. Yderligere var formålet at få en større indsigt i den overordnede geologiske opbygning i kortlægningsområdet.

KORTLÆGNINGSOMRÅDETS GEOLOGI

Geologien i undersøgelsesområdet kan kort opsummeres som et 2-3 meter tykt dæklag, og dernæst et 7-8 meter tykt fyldlag, hvis tykkelse varierer i området afhængig af hvor meget fyld der

er deponeret. Det underliggende lag er et 2-3 meter tykt marint silt/tørv lag med et vist indhold af ler og sand. Dette lag formodes i nogen grad at forhindre nedsivning fra lossepladsen, men i nogle områder er der tvivl, om laget er tykt nok eller opsprækket, så det giver en ringe beskyttelse for de dybereliggende grundvandsmagasiner, hvor en stor del af drikkevandet til Aarhus indvindes. Under silt/tørv laget er der glaciale ler aflejringer med et betydeligt sandindhold /16/.

UNDERSØGELSEN

Eskelund losseplads er blevet undersøgt ved at indsamle i alt 13 IP profiler med en profillængde fra 355 til 700 m. Figur 6 viser den indbyrdes placering af profiler og nærliggende borehuller. Alle profiler er placeret indenfor eller lige udenfor grænserne af den tidligere aktive Eskelund losseplads (Markeret med rød skravering). Yderligere er en El-log boret i området (Placering fremgår af figur 6), hovedsageligt for at validere de geofysiske modeller, men også for at få in situ data med en høj datatæthed.

RESULTATER

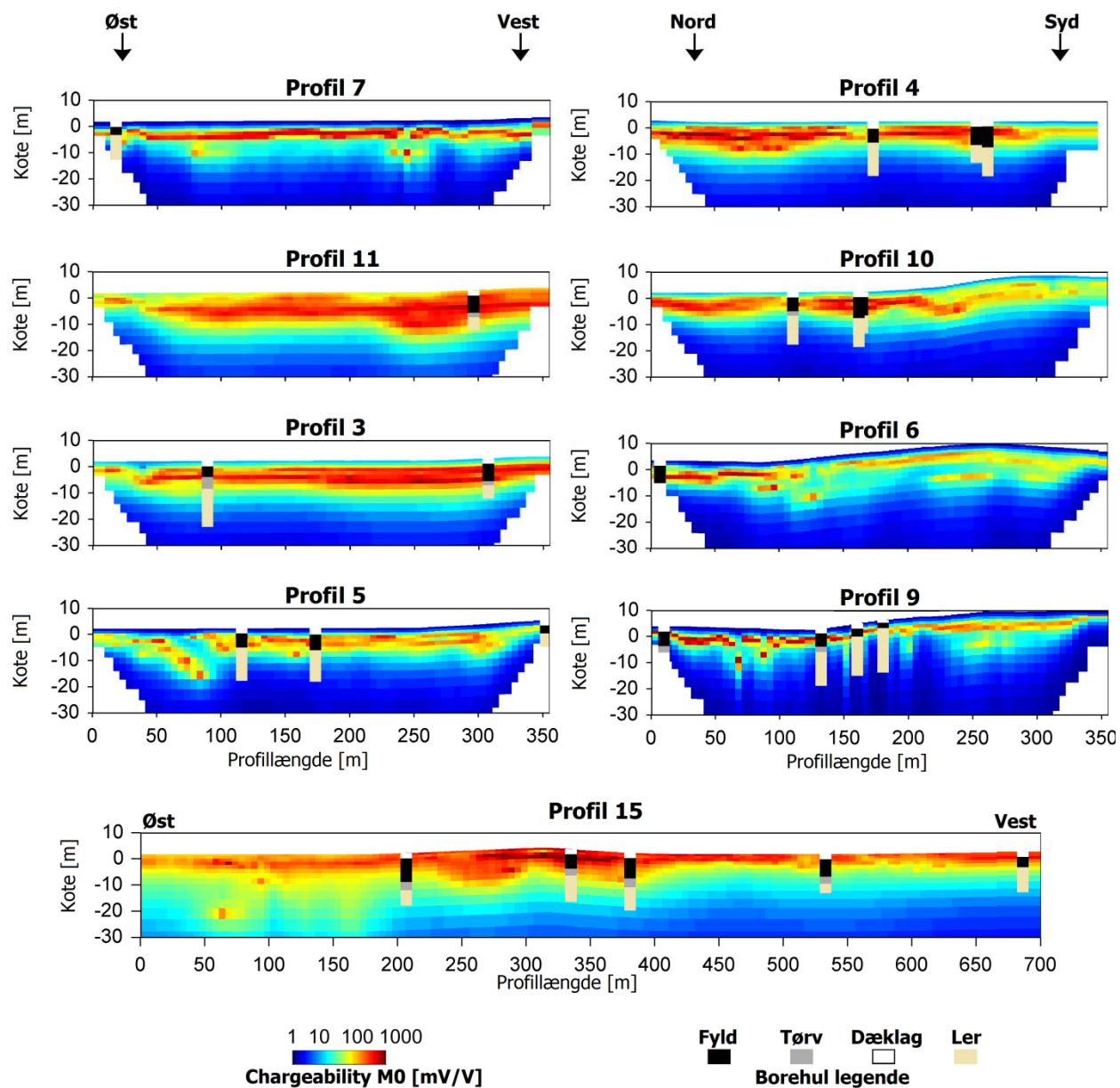
Figur 7 viser IP modellen for samtlige profiler, hvor der er en boring indenfor en afstand af 5 meter fra profilet. Boringerne er plottet ovenpå IP modellen fra det respektive profil for at kunne lave en direkte sammenligning mellem de geofysiske modeller og boringer i kortlægningsområdet.

Fyldlaget ses tydeligt i samtlige IP modeller for de forskellige profiler, og korrelationen med den geologiske beskrivelse fra boringerne er perfekt i alle områder af lossepladsen. Indenfor losseplads grænserne fremstår fyldlaget tydeligt som et lag med en høj chargeability på adskillige hundrede mV/V, og både tykkelsen og dybden til fyldlaget er godt bestemt.

Det er også værd at bemærke, at dæklaget ses tydeligt i samtlige profiler som et 2-3 meter tykt lag med en lavere chargeability i forhold til fyldlaget. Den eneste undtagelse er profil 15, hvor der ses et høj signal også i de øverste meter af jorden. Som det fremgår af figur 6, er profil 15 placeret langs bankerne af Aarhus Å, der ofte går over sine bredder, og dermed er der sket en betydelig udvaskning af dæklaget i denne del af lossepladsen.

De høje chargeability værdier er kun koncentreret i fyldlaget, og laggrænsen mellem fyldlaget og de glaciale lerlag med et betydeligt sandindhold fremstår klart i modellerne. Dette antyder, at der er ingen nedsivning af forurenede vand til de nedre grundvandsmagasiner, og i så fald er det i meget ringe grad, da der intet IP signal er i de glaciale ler aflejringer. I stedet strømmer det forurenede overfladevand mod Aarhus Å, der 3 kilometer fra lossepladsen har sit udløb i Aarhus Havn.

For at verificere de geofysiske modeller er målingerne holdt op mod in situ målingerne fra el-log boringen. Boringens placering fremgår af figur 6. Figur 8 viser sammenligningen mellem el-log målingerne (vist som en sort linie på figuren) og de profiler, der krydser el-log boringen (grå linie på figuren). Først og fremmest er det værd at bemærke, at der er god overensstemmelse mellem målingerne foretaget med de to forskellige metoder, og med begge metoder fremstår fyldlaget som et lag med en højere chargeability, i forhold til dæklaget og det glaciale lerlag. Med en nyudviklet metode som

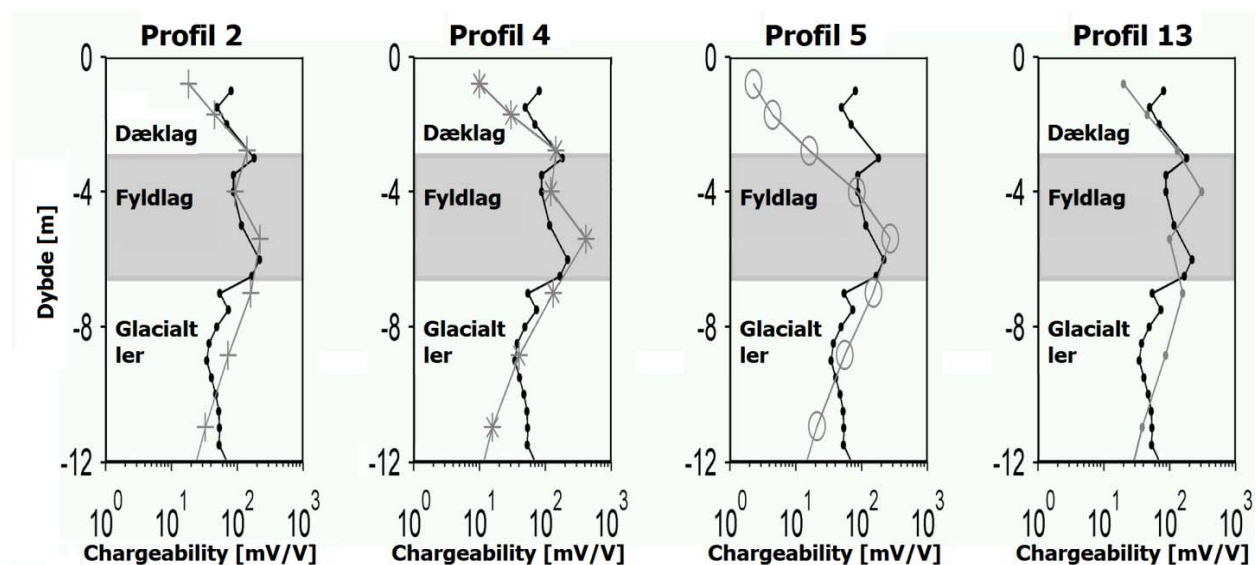


Figur 7. IP modeller for samtlige profiler med en boring indenfor en afstand af 5 meter. Boringer er plottet ovenpå de geofysiske modeller for en direkte sammenligning. Korrelationen mellem fyldlaget i boringerne og laget med en høj chargeability i de geofysiske modeller er god.

IP metoden, er de specifikke chargeability værdier af forskellige geologiske formationer og fyldlag ofte ukendte, da der ikke er lavet lignende videnskabelige undersøgelser som resultaterne kan sammenlignes med. Informationen som el-log boringen giver, dvs. en direkte værdi for hvilken chargeability de specifikke geologiske lag i kortlægningsområdet har, hjælper dermed med

at opklare usikkerheder i de geofysiske modeller og i den sidste ende at lave en meningsfuld tolkning og geologisk model.

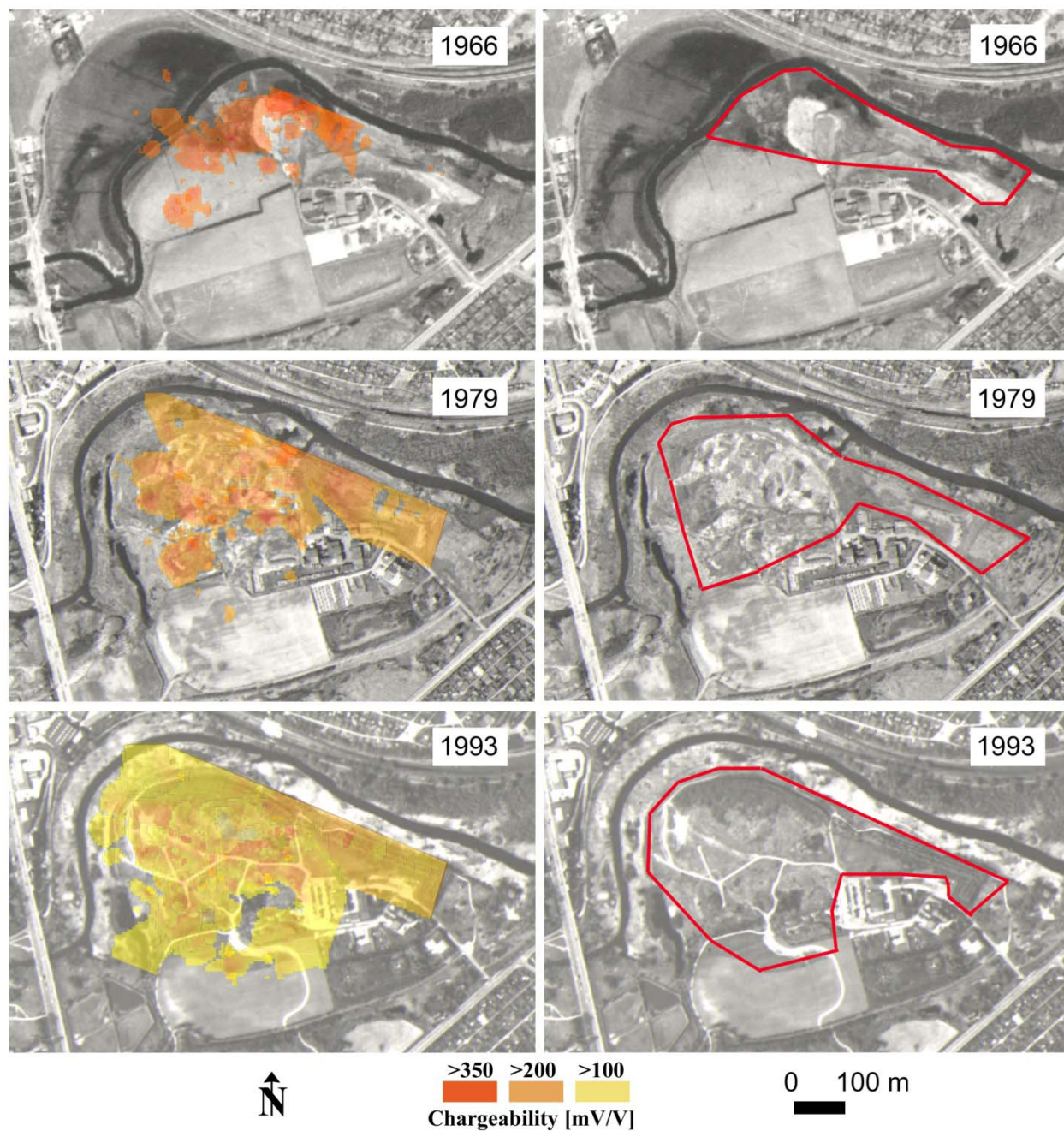
Det er også værd at bemærke, at der i fyldlaget ses to distinkte toppe i el-log målingerne på henholdsvis 160 mV/V i 3 meters dybde og 200 mV/V i 6 meters dybde. Disse to toppe er også gengivet i målinger fra de enkelte profiler, undtagen for profil 5, hvor der kun ses en top, men dette skyldes væsentligt dårligere datakvalitet for netop dette profil. De to toppe i fyldlaget skyldes formentlig forskelle i fyld eller andre variationer indenfor fyldlaget, men på dette stadie af kortlægningen har det ikke været muligt at fastlægge den konkrete årsag til de to toppe i fyldlaget.



Figur 8. Sammenligning mellem el-log målingerne (vist som sort linie) og de profiler der krydser el-log boringens placering (Det fremgår af figur 6 hvor profilerne krydser el-log boringen). Der er god overensstemmelse mellem el-log målingerne og de enkelte profiler.

Dybden til og tykkelsen af laget med en høj chargeability, der svarer til fyldlaget, korrelerer godt mellem de forskellige målte profiler (Figur 7). Yderligere ses det, at chargeability værdierne varierer 2 til 3 gange indenfor fyldlaget. For at undersøge dette, er alle profilerne blevet griddet for at opnå et detaljeret 3D billede af lossepladsen, og derefter er relevante iso-overflade chargeability kort udregnet og lagt ovenpå luftfotos, der er fotograferet i forskellige faser af affaldsdeponeringen (Figur 9).

Den højeste chargeability (350 mV/V og mere) ses i den nordøstlige del af lossepladsen (Top billede i figur 9), hvilket er sammenfaldende med det ældste affald, deponeret i 1966. Ifølge historiske beskrivelser er dette affald hovedsageligt slam fra rensningsanlæg samt gasværksaffald fra gasværker bl.a. med rester af tjærestoffer. Det andet chargeability hot-spot er lokaliseret i den sydlige del af pladsen, og skyldes et stort indhold af jern fra metalfjedre og jernbanespor. Der er dermed en direkte korrelation imellem størrelsen af IP signalet og affaldsindholdet.



Figur 9. Luftfotos fra Eskelund losseplads fotograferet i henholdsvis 1966, 1979 og 1993 med overlagte iso-overflade kort med en chargeability på over 350, 200 og 100 mV/V. Det indrammede område med en rød linje svarer til den estimerede lossepladsudbredelse ud fra luftfotos og de geofysiske modeller. Luftfoto © COWI A/S og Region Midtjylland.

Det midterste billede i figur 9 viser et luftfoto af lossepladsen i 1979 overlagt med et iso-overflade kort med en chargeability over 200 mV/V. Der er god overensstemmelse mellem chargea-

bility niveauerne og de nye steder brugt til affaldsdeponering, både i nord hvor Aarhus Å er rykket, og i sydvest, hvor en ny mark er blevet brugt. De nye rumlige lossepladsgrænser er detaljeret kortlagt med IP metoden.

Det nederste billede i figur 9 viser et luftfoto af lossepladsen i 1993 overlagt med et iso-overflade kort med en chargeability over 100 mV/V. Iso-overflade kortet fitter hele arealet, og specielt i den sydlige del, hvor der er god korrelation imellem signal grænsen og afgrænsningen af lossepladsen ud fra luftfotos.

KONKLUSION

Fyldlaget på lossepladsen blev detaljeret kortlagt, og i samtlige geofysiske modeller var der god korrelation mellem laget med en høj chargeability og fyldlaget i boringerne, både med henblik på tykkelsen og dybden til fyldlaget.

De rumlige grænser af lossepladsen blev præcist fastlagt, og det var muligt at diskriminere forskellige IP signalniveauer på lossepladsen og sætte det i relation til fyldets alder og indhold. Samtidigt var det via de detaljerede 3D iso-overflade chargeabilitykort muligt at se, hvor det største signal er på lossepladsen og sætte det i relation til forureningsgraden. Denne information er væsentlig i forhold til en strategisk placeringen af en afværgeboring, hvor der er særlig stor udsivning fra lossepladsen.

Yderligere var det muligt at fastlægge, at der ikke er tegn på nedsivning af forurenede overfladevand fra lossepladsen til de dybere grundvandsmagasiner. I stedet strømmer det forurenede overfladevand ud i Aarhus Å, der 3 kilometer fra lossepladsen har sit udløb i Aarhus Havn.

Med en så ny metode som IP metoden er el-log boringer afgørende, da der eksisterer meget lidt publiceret materiale om, hvilke specifikke chargeability værdier forskellige geologiske formationer har. Med el-log boringer er det muligt at lave en direkte sammenligning mellem de målte chargeability værdier og de geologiske beskrivelser fra de udtagne kerneprøver, hvilket sikrer en korrekt geofysisk tolkning, og i sidste ende en detaljeret geologisk model.

Kortlægningen demonstrerede fordelene ved en kombineret brug af geofysik og boringer. Med IP metoden kan store områder relativt hurtigt kortlægges og ved sammenligning med boringer, kan de geofysiske resultater verificeres og den geofysiske information spredes ud på storskala via tre-dimensionelle modeller.

REFERENCER

- /1/ Slater, L. D., S. K. Sandberg, 2000, Resistivity and induced polarization monitoring of salt transport under natural hydraulic gradients: *Geophysics*, 65, s. 408-420.
- /2/ Viezzoli, A., J. P. Cull, 2005, Electrical methods for detection and discrimination of saline groundwater in clay-rich sediments, northern Victoria: *Exploration Geophysics*, 36, s. 294-300.
- /3/ Vanhala, H., 1997, Mapping oil-contaminated sand and till with the spectral induced polarization (SIP) method: *Geophysical Prospecting*, 45, s. 303-326

- /4/ Sogade, J. A., F. Scira-Scappuzzo, Y. Vichabian, W. Shi, W. Rodi, D. P. Lesmes, and F. D. Morgan, 2006, Induced-polarization detection and mapping of contaminant plumes: *Geophysics*, 71, B75-B84.
- /5/ Aal, G.Z.A., L.D. Slater, E. A. Atekwana, 2006, Induced-polarization measurements on unconsolidated sediments from a site of active hydrocarbon biodegradation: *Geophysics*, 71, H13-H23.
- /6/ Martinho, E., F. Almeida, M.J.S Matias, 2006, An experimental study of organic pollutant effects on time domain induced polarization measurements: *Journal of Applied Geophysics*, 60, s. 27-40.
- /7/ Slater, L. D., A. Reeve, 2002, Investigating peatland stratigraphy and hydrogeology using integrated electrical geophysics: *Geophysics*, 67, s. 365-378.
- /8/ Kemna, A., A. Binley, L. D. Slater, 2004, Crosshole induced polarization imaging for engineering and environmental applications: *Geophysics*, 69, s. 97-107.
- /9/ Slater, L. D., D. Lesmes, 2002, IP interpretation in environmental investigations: *Geophysics*, 67, s. 77-88.
- /10/ Slater, L. D., D. R. Glaser, 2003, Controls on induced polarization in sandy unconsolidated sediments and application to aquifer characterization: *Geophysics*, 68, s. 1547-1558.
- /11/ Leroux, V., T. Dahlin, M. Svensson, 2007, Dense resistivity and induced polarization profiling for a landfill restoration project at Härlöv, Southern Sweden.: *Waste Management & Research*, 25, s. 49-60.
- /12/ Gazoty, A., Fiandaca G., Pedersen J., Auken E., Christiansen A.V. (2011) – Mapping of landfills using time-domain spectral induced polarization data: The Eskelund case study. *Near Surface Geophysics*, indsendt maj 2011.
- /13/ Fiandaca G., Auken E., Gazoty A., Christiansen A.V. (2011) – Time domain Induced Polarization: Full decay Forward Response Modeling and Direct Inversion for Spectral Information. *Geophysics*, indsendt juni 2011.
- /14/ Sørensen, K. I., F. Larsen, 1999, Ellog auger drilling - Three-in-one method for hydrogeological data collection: *Ground Water Monitoring & Remediation*, 19, s. 97-101.
- /15/ Aarhus amt, 2002, Tidligere lossepladser ved Eskelund og Viby ringvej – Status over afværgeprojekt.
- /16/ Region Midtjylland, 2009, Eskelund – Status rapport. Rapport sammenfattet af Niras A/S.

